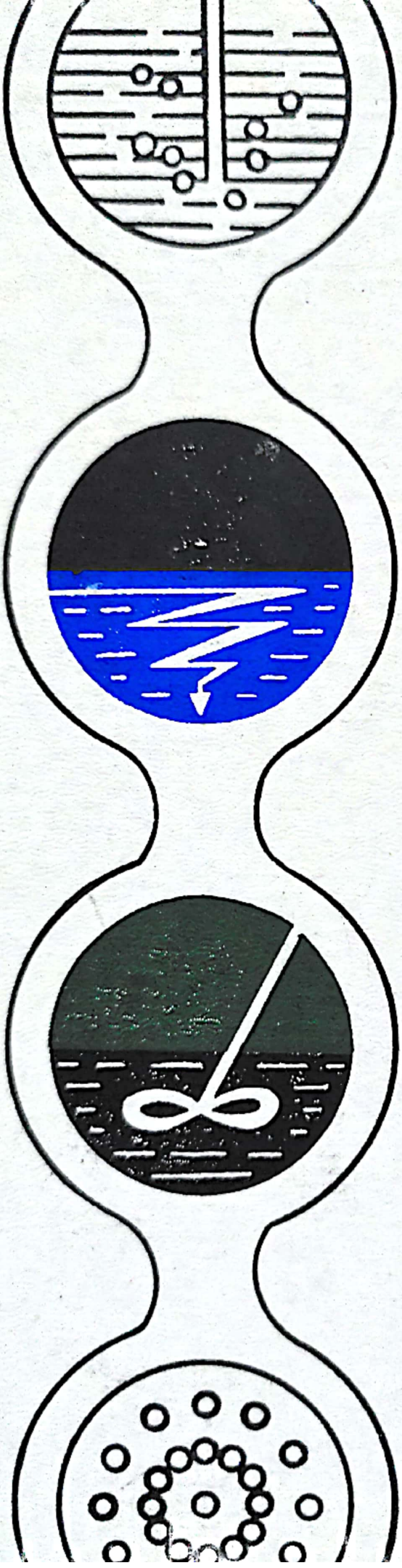


Prof. Dr. M. IOVU

Industrii chimice

EDITURA DIDACTICĂ
ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI, 1972

Scanned with OKEN Scanner

MINISTERUL EDUCAȚIEI
ȘI ÎNVĂȚĂMÂNTULUI

Prof. Dr.
MIRCEA IOVU

INDUSTRII CHIMICE

EDITURA DIDACTICĂ
ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI

Scanned with OKEN Scanner

Prefață la ediția a II-a

Redactor: ANA GHEORGHIU
Tehnoredactor: ANA ȚIMPĂU
Coperta: GH. BOȚAN

Scanned with OKEN Scanner

Apariția ediției a II-a a acestei cărți a fost necesară pe de o parte datorită epuizării rapide a primei ediții iar pe de altă parte datorită importantelor progrese înregistrate de industria chimică românească în ultimii ani, progrese pe care vor să le cunoască cititorii cărora li se adresează lucrarea.

În revizuirea materialului s-a ținut seama de observațiile primite de la unii profesori de chimie, de dorința ca lucrarea să folosească profesorilor în pregătirea examenelor pentru obținerea gradelor didactice cît și pentru ilustrarea aplicării cunoștințelor teoretice de chimie predate elevilor cu exemple din practica industrială din țara noastră.

Din prima ediție (premiată de Ministerul Educației și Învățămîntului pe anul 1968) au fost eliminate unele părți descriptive și introduse capitole sau subcapitole noi (Îngrășăminte chimice, Produse fitofarmaceutice, *unele* Produse petrochimice *etc.) de asemenea a fost înlocuită descrierea unor procese tehnologice în instalații vechi cu descrierea proceselor tehnologice în instalații noi, ce folosesc indicatori economici superiori (fabricarea amoniacului, aldehidei formice, elaborarea oțelului în convertizoare etc.). Pentru unele produse ca etilena, clorura de vinil, acetatul de vinil și acrilonitrilul au fost prezentate, pe lîngă procedeele de fabricare existente în urmă cu patru ani — și care nu pot fi numite vechi — și procedee aplicate recent în țara noastră cu eficiență economică mai mare.*

M. IOVU

Scanned with OKEN Scanner

În procesul revoluției tehnico-științifice contemporane chimiei îi revine un rol de prim ordin. Ca urmare a aplicării rezultatelor cercetării în producție, industria chimică s-a dezvoltat rapid. Peste jumătate din produsele chimice care se fabrică astăzi, nu se fabricau în urmă cu douăzeci de ani, iar o parte dintre ele nu erau încă cunoscute.

Dezvoltarea industriei chimice din țara noastră, ritmul susținut al creșterii producției, marea varietate a produselor fabricate influențează toate domeniile de activitate economice și culturale ale țării.

Producem astăzi în cantități tot mai însemnate îngrășăminte minerale cu azot și cu fosfor, insecticide, fungicide, ierbicide, regulatori de creștere, medicamente, coloranți, tananți vegetali și sintetici, detergenți, cauciuc sintetic, mase plastice și fibre chimice.

Marile realizări ale industriei noastre chimice se cer pe deplin cunoscute mai ales de tineretul studios.

Deoarece lucrarea se adresează în primul rînd studenților din anul al III-lea al facultăților de fizică și chimie de la institutele pedagogice, la elaborarea ei s-a ținut seama de programa analitică a cursului și de cunoștințele anterior dobîndite de studenți la alte discipline. În același timp, poate fi folosită cu succes și de studenții pentru care tehnologia chimică nu este o disciplină de profil (cazul facultăților cu caracter economic), precum și de tehnicienii care, lucrînd în alte ramuri industriale, doresc să aibă o primă informare asupra industriei chimice.

De asemenea, lucrarea va constitui un îndreptar pentru profesorii de chimie de la licee, care vor preda elevilor cunoștințe de tehnologie chimică.

Dat fiind faptul că această lucrare reprezintă o primă încercare de prezentare a industriei chimice în ansamblu, ea este fără îndoială susceptibilă de îmbunătățiri; de aceea vom fi recunoscători pentru toate propunerile și sugestiile.

M. IOVU

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ la ediția a II-a 5
PREFAȚĂ la ediția I 7
TABELĂ DE SIMBOLURI 13
INTRODUCERE 15
Capitolul I. NOȚIUNI GENERALE DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ 17
A. *PROCESE TEHNOLOGICE* 17
1. Bilanțul de materiale 18
2. Bilanțul energetic 19
3. Randamentul 21
4. Productivitatea unei instalații 22
5. Productivitatea muncii 22
6. Protecția muncii 22
B. *MECANIZAREA ȘI AUTOMATIZAREA ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ* 23
1. Mecanizarea operațiilor 23
2. Automatizarea 24
C. *FIZICO-CHIMICA PROCESELOR TEHNOLOGICE DIN INDUSTRIA CHIMICĂ* 27
1. Condiții de reacție 28
2. Echilibrul chimic 29
3. Viteza de reacție 30
Capitolul II. MATERII PRIME ȘI PRODUSE 39
A. *MATERII PRIME* 39
1. Materii prime minerale 39
2. Materii prime vegetale și animale 40
B. *PRODUSE* 41
C. *STANDARDE ȘI STANDARDIZARE* 42
Capitolul III. ENERGIE 46
A. *FORME DE ENERGIE* 46
B. *SURSE DE ENERGIE* 47
C. *UTILIZAREA RAȚIONALĂ A ENERGIEI* 49
Capitolul IV. APA ÎN INDUSTRIE 52
A. *DURITATEA APEI.* 53
B. *METODE DE EPURARE A APELOR* 55

1. Epurarea apelor potabile 55
2. Epurarea apelor industriale 58
3. Epurarea apelor reziduale 62
4. Epurarea apelor de canal 63

Capitolul V. OPERAȚII MECANICE, TERMICE ȘI DE DIFUZIE 65
A. *TRANSPORTUL MATERIALELOR* 66
1. Transportul lichidelor 66
2. Transportul gazelor 69
3. Transportul materialelor solide 72
B. *DEPOZITAREA MATERIALELOR* 75
1. Depozitarea lichidelor 75
2. Depozitarea gazelor 76
3. Depozitarea materialelor solide 78
C. *MĂRUNȚIREA ȘI CLASAREA MATERIALELOR SOLIDE* . . 79
1. Sfărîmarea și măcinarea 79
2. Clasarea 84
D. *AMESTECAREA* 88
1. Amestecarea gazelor 89
2. Amestecarea în mediu lichid 89
3. Amestecarea în mediu solid (pulberi, granule sau paste) 90
E. *SEPARAREA SISTEMELOR ETEROGENE* 91
1. Purificarea gazelor 91
2. Purificarea lichidelor 94
F. *OPERAȚII TERMICE ȘI DE DIFUZIE* 102
1. Agenți termici 102
2. Schimbătoare de căldură 104
3. Evaporarea 107
4. Cristalizarea 110
5. Condensarea 113
6. Uscarea 115
7. Extracția 119
8. Distilarea și fracționarea 125
9. Operații de sorbție 132

Capitolul VI. PREPARAREA SUBSTANȚELOR MINERALE 137
1. Metode de preparare a substanțelor minerale utile 137

Capitolul VII. COMBUSTIBILI 145
A. *CĂRBUNII* 146
1. Originea și geneza cărbunilor 147
2. Clasificarea cărbunilor 149
3. Extracția cărbunilor 151
4. Prelucrarea cărbunilor 152
B. *ȚIȚEIUL* 165
1. Zăcăminte de țiței 167
2. Compoziția și proprietățile țițeiului 168
3. Exploatarea țițeiului 169

Scanned with OKEN Scanner

4. Prelucrarea țițeiului 175
5. Caracteristicile principalelor produse petroliere 196
C. *GAZELE NATURALE* 200
D. *PREVENIREA INCENDIILOR ÎN INDUSTRIA PETROLIERĂ* 203
Capitolul VIII. INDUSTRIA PRODUSELOR ANORGANICE CU AZOT . . 207
1. Fabricarea amoniacului 207
2. Fabricarea acidului azotic 216
Capitolul IX. INDUSTRIA PRODUSELOR ANORGANICE CU SULF . . . 224
1. Materii prime 224
2. Fabricarea acidului sulfuric 224
Capitolul X. INDUSTRIA PRODUSELOR SODICE ȘI CLOROSODICE . . . 233
1. Materii prime 233
2. Fabricarea sodei calcinate prin procedeul amoniacal 236
3. Fabricarea bicarbonatului de sodiu 243
4. Fabricarea silicatului de sodiu 244
5. Fabricarea sodei caustice 245
6. Lichefierea clorului 253
7. Purificarea hidrogenului. 254
8. Fabricarea acidului clorhidric 254
Capitolul XI. INDUSTRIA ÎNGRĂȘĂMINTELOR 257
1. Fabricarea îngrășămintelor cu azot 258
2. Fabricarea îngrășămintelor cu fosfor 262
3. Fabricarea îngrășămintelor complexe și mixte 270
Capitolul XII. METALURGIA EXTRACTIVĂ 272
A. *METALURGIA ALIAJELOR FEROASE* 273
1. Metalurgia fontei 275
2. Metalurgia oțelului 284
B. *METALURGIA METALELOR NEFEROASE* 295
1. Metalurgia cuprului 296
2. Metalurgia plumbului 303
3. Metalurgia zincului 307
4. Metalurgia aluminiului 310
Capitolul XIII. INDUSTRIA PETROCHIMICĂ 314
A. *CHIMIZAREA GAZULUI METAN* 315
1. Procese de piroliză a metanului 316
2. Oxidarea parțială a metanului la compuși oxigenați 324
3. Clorurarea metanului 330
4. Amoxidarea metanului. Fabricarea acidului cianhidric 331
5. Reacția metanului cu sulful. Fabricarea sulfurii de carbon 332
B. *CHIMIZAREA HIDROCARBURILOR DIN GAZELE DE SONDĂ* 333
C. *CHIMIZAREA FRACȚIUNILOR DE LA DISTILAREA PRIMARĂ A ȚIȚEIULUI* 337
D. *CHIMIZAREA FRACȚIUNILOR OBȚINUTE PRIN PRELUCRAREA TERMOCATALITICĂ A PRODUSELOR PETROLIERE* . 342

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul XIV. INDUSTRIA PRODUSELOR MACROMOLECULARI . . . 351
A. *GENERALITĂȚI* . . . 351
1. Clasificarea produselor macromoleculari . . . 352
2. Materii prime . . . 355
3. Procedee tehnice de polimerizare . . . 358
B. *MASE PLASTICE* . . . 360
1. Mase plastice din polimeri naturali . . . 360
2. Mase plastice de sinteză . . . 364
3. Prelucrarea maselor plastice . . . 380
C. *CAUCIUCURI* . . . 384
1. Cauciucul natural . . . 384
2. Cauciucuri sintetice . . . 387
3. Prelucrarea cauciucurilor . . . 391
D. *FIBRE CHIMICE* . . . 394
1. Fibre artificiale . . . 395
2. Fibre sintetice . . . 395
ANEXE . . . 403
BIBLIOGRAFIE . . . 409

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

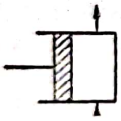
TABELĂ DE SIMBOLURI

Pentru uşurarea înţelegerii proceselor tehnologice reprezentate prin scheme, aparatele care compun instalaţia în care se efectuează procesul tehnologic, vor fi reprezentate prin simboluri:

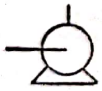
Drumul produselor.

Conducte pentru vapori

Ventil.

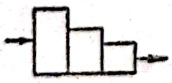


Pompă cu piston.

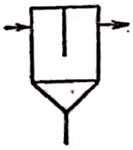


Pompă centrifugă (şi pompă în general)

Turbosuflantă sau ventilator.



Compresor (în trei etaje).



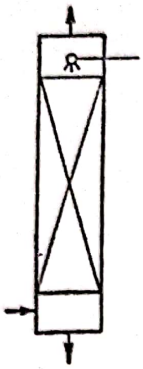
Separator gaz-lichid.

Agitator cu elice (şi agitator în general).

Schimbător de căldură.

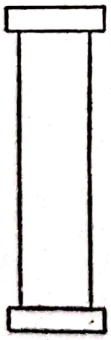
Răcitor.

Preîncălzitor.



Coloană
cu umplutură.

Coloană
de distilare.



Coloană
de sinteză
la presiune.

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

Cursul de *Industrii chimice* are ca obiect tehnologia chimică generală cu referiri la realităţile din ţara noastră.

Tratarea problemelor de tehnologie chimică se poate face în moduri diferite: fie *urmărind procesele tehnologice pe grupe de industrii care pleacă de la aceleaşi materii prime, sau care fabrică produse de acelaşi tip* (produse cu azot, produse macromoleculare etc.), *fie grupînd procesele care implică acelaşi tip de transformare chimică* de la fabricaţii diferite în *procese chimice unitare* (oxidarea, reducerea, halogenarea, nitrarea, sulfonarea, polimerizarea etc.). În această lucrare am adoptat primul mod de tratare care prezintă avantaje didactice.

După prezentarea unor noţiuni generale de tehnologie chimică, sînt tratate cele mai reprezentative industrii chimice sau industrii, în care procesele chimice au un rol însemnat (cum este, de exemplu, metalurgia extractivă).

Folosind modul de tratare a tehnologiei chimice generale, prin urmărirea transformărilor succesive ale materiilor prime, am tratat sumar şi procedeele de extracţie şi preparare a materiilor prime, care nu fac parte din tehnologia chimică, dar sînt necesare într-o lucrare de orientare şi cultură generală.

La alegerea industriilor chimice tratate şi la acordarea volumului de pagini pentru tratarea fiecăreia s-a ţinut seama de ponderea producţiei şi de tendinţele actuale de dezvoltare.

Ţara noastră dispune de o bogată bază de materii prime pentru dezvoltarea unei puternice industrii chimice: ţiţei, gaze naturale, sare, stuf, minereuri neferoase etc. Valorificarea acestor materii prime a preocupat oamenii de ştiinţă români de la sfîrşitul secolului trecut şi începutul acestui secol, între care un loc de cinste l-au ocupat: P e t r e P o n i, N i c o l a e T e c l u, C o n s t a n t i n I s t r a t i şi L a z ă r E d e l e a n u.

Cu toate că face parte dintre primele ţări din Europa, care au folosit gazul metan ca materie primă în industria chimică, la fabricarea negrului de fum (din anul 1932 la Copşa Mică), a amoniacului (din 1937 la Tîrnăveni) şi a formaldehidei (din 1940 la Copşa Mică), România a rămas, pînă la naţionalizarea principalelor mijloace de producţie mult în urmă faţă de posibilităţile de dezvoltare, asigurate de existenţa materiilor prime, a lucrătorilor şi a oamenilor de ştiinţă. Industria chimică repre-

Scanned with OKEN Scanner

zenta în 1938 numai 2,7% din valoarea producţiei globale industriale a ţării.

Caracteristic pentru industria chimică din România antebelică era fărîmiţarea ei în întreprinderi mici, care se puteau denumi în majoritatea lor ateliere, denumirea de fabrici putîndu-se atribui unui număr restrîns de întreprinderi. Astfel, din 110 întreprinderi chimice, numai 30 au avut o forţă motrice instalată de peste 100 CP, iar un număr de 34 de întreprinderi au avut o forţă motrice sub 20 CP.

După naţionalizarea principalelor mijloace de producţie, în cadrul industrializării socialiste a ţării, o atenţie deosebită a fost acordată dezvoltării industriei chimice. Aceasta se reflectă în creşterea volumului investiţiilor de la 91 milioane lei în 1950, la 4 284 milioane lei în 1970.

Rezultatele economice ale investiţiilor s-au concretizat într-o creştere rapidă a producţiei chimice. Ritmul mediu anual de creştere în industria chimică a fost în perioada 1966—1970 de 21,4%, depăşind ritmul pe întreaga industrie, care a fost de 11,8%, ca şi a altor ramuri de bază ale industriei grele ca energie electrică şi termică — 17,1 %, metalurgie feroasă — 12,1 % şi construcţia de maşini şi prelucrarea metalelor — 12,1%.

O deosebită dezvoltarea a luat industria chimică de bază, care cuprinde producţia de acizi, baze, săruri organice şi anorganice, negru de fum, carbid etc. Acestea sînt materii prime pentru celelalte subramuri ale chimiei şi pentru alte ramuri. Au fost create puternice unităţi de producţie în sectorul petrochimiei: cauciuc, materiale plastice, fire şi fibre sintetice, îngrăşăminte, dizolvanţi, detergenţi, coloranţi şi medicamente.

După cum arată statistica internaţională, ritmul mediu anual de creştere a producţiei chimice din ţara noastră depăşeşte cu mult pe acela al multor ţări cu o industrie tradiţională.

Într-un timp relativ scurt, România a devenit una din principalele ţări europene cu o industrie chimică dezvoltată. Exportăm o mare gamă de produse chimice dintre care ponderea cea mai mare o au produsele sodice, carbidul, fenolul, celuloza, negrul de fum şi hidrocarburile aromatice.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul I

NOȚIUNI GENERALE DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

A. PROCESE TEHNOLOGICE

Prin *proces tehnologic* se înțelege totalitatea operațiilor concomitente sau ordonate în timp, necesare fie pentru obținerea unui produs prin prelucrare sau asamblare, fie pentru întreținerea sau repararea unui sistem tehnic.

Procesele tehnologice se clasifică după felurite criterii, și anume:

— după modul în care au loc și volumul de producție se deosebesc procese tehnologice individuale, în serie și în masă;

— după scopul urmărit se deosebesc procese tehnologice de construire, elaborare, prelucrare, recondiționare etc.;

— după modul de folosire a utilajelor se deosebesc procese tehnologice manuale, mecanizate sau mixte;

— după stadiul din succesiunea operațiilor se deosebesc procese tehnologice preliminare, intermediare sau finale;

— după natura fenomenelor care au loc în timpul desfășurării proceselor din industria chimică, se deosebesc procese chimice, fizice, fizico-chimice, mecanice și biochimice. În industria chimică procesele fundamentale sînt cele chimice, fizico-chimice sau biochimice; procesele fizice și cele mecanice sînt procese auxiliare;

— după modul în care decurg se disting procese în sistem discontinuu, continuu sau combinat. În procesele în sistem discontinuu, instalația în care au loc se alimentează cu o cantitate anumită de materiale numită *șarjă*, care este prelucrată, iar după desăvîrșirea procesului este evacuată. Urmează alimentarea, prelucrarea și evacuarea șarjei următoare. În procesele în sistem continuu instalația este alimentată continuu cu materie primă și utilități, iar produsul este debitat neîntrerupt. În procesele în sistem combinat sau semicontinuu unele agregate lucrează continuu, iar altele discontinuu.

Același proces tehnologic poate fi realizat în industria chimică, adesea prin mai multe procedee. Alegerea unui anumit procedeu este motivată de considerații tehnologice și economice, de productivitate etc.

Considerațiile tehnologice se referă la condițiile de lucru pentru obținerea produsului.

În considerațiile economice se ține seama de cheltuielile de fabricație și de investiție. Considerațiile tehnologice și economice sînt de obicei factorii decisivi pentru alegerea unui proces tehnologic.

Scanned with OKEN Scanner

Productivitatea maximă a unui anumit procedeu este un factor decisiv numai în cazul cînd interesează o productivitate foarte mare. Procedeul cu cea mai mare productivitate poate să nu fie cel mai economic, datorită cheltuielilor mari de producţie şi de investiţie.

1. BILANŢUL DE MATERIALE

Pentru determinarea consumului de materii prime, a cantităţii de produse rezultate, a dimensiunilor şi capacităţilor de producţie a instalaţiilor se execută un *bilanţ de materiale.*

Bilanţul de materiale se bazează pe principiul conservării masei şi poate fi definit prin relaţia:

$$G_1' + G_1'' = G_2' + G_2'',$$

în care:

G_1' şi G_1'' reprezintă cantitatea de materiale introduse şi respectiv cantitatea de materiale existente în instalaţia, iar

G_2' şi G_2'' respectiv cantitatea de materiale ieşite şi cantitatea de materiale rămase în instalaţie.

Cantităţile de materiale măsurate într-un interval de timp determinat se exprimă fie în mase fie — pentru procesele continue — în debite gravimetrice.

Diferenţa dintre cantităţile de materiale intrate şi ieşite reprezintă acumularea de materiale în instalaţie în perioada considerată. În cazul proceselor continue, după atingerea regimului staţionar, nu mai are loc acumularea şi bilanţul de materiale se reduce la egalitatea între debitul materialelor intrate şi debitul celor ieşite.

Bilanţurile de materiale pot fi *generale* sau *totale*, cînd se referă la întreaga instalaţie şi la toate materialele care circulă prin instalaţie, şi *bilanţuri parţiale*, cînd se referă numai la o anumită parte din instalaţie sau numai la un anumit element chimic din materialul prelucrat.

În cazul proceselor periodice, relaţia care defineşte bilanţul de materiale se poate reduce la:

$$G_1 = G_2 + G_p,$$

în care :

G_1 reprezintă cantitatea de materiale intrate în instalaţie;

G_2 — cantitatea de materiale ieşite din instalaţie;

G_p — cantitatea pierderilor.

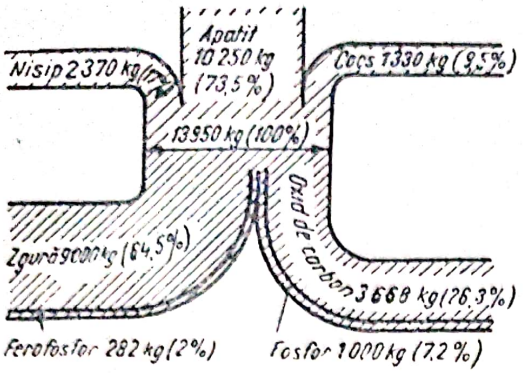


Fig. 1. Bilanţul de materiale al procesului de fabricare a fosforului.

Bilanţul de materiale se poate exprima şi sub formă de tabelă (tabela 1) sau sub formă de grafic (fig. 1).

Bilanţul de materiale este necesar pentru controlul producţiei. El permite să se stabilească unde şi care sînt dificultăţile ce pot surveni în procesul de producţie (pierderi de materiale, nerespectarea parametrilor etc.).

De asemenea, bilanţul de materiale este necesar pentru proiectarea unei instalaţii, el arată dacă schema tehnologică aleasă este cea mai bună, dacă tipul şi dimensiunile aparatelor sînt cele mai indicate.

Bilanţul de materiale la fabricarea fosforului (pentru 1 t produs)

Materiale intrate	kg	%	Materiale ieşite	kg	%
Apatit (P_2O_5 28%)	10 250	73,5	Fosfor	1 000	7,2
Cocs (C 80%)	1 330	9,5	Ferofosfor	282	2,0
Nisip (SiO_2 95%)	2 370	17,0	Oxid de carbon şi alte gaze	3 668	26,3
			Zgură	9 000	64,5
Total:	13 950	100,0	Total:	13 950	100,0

2. BILANŢUL ENERGETIC

Bilanţul energetic se bazează pe principiul conservării energiei. De obicei se întocmeşte bilanţul termic şi mai rar cel electroenergetic.

Bilanţul termic este bilanţul căldurilor care intervin într-un proces termic, efectuat, într-un sistem tehnic (maşină, aparat etc.) sau într-o instalaţie industrială. Bilanţul termic se poate exprima prin relaţia:

$$\Sigma Q_a + \Sigma Q_p = \Sigma Q_c + \Sigma Q_r,$$

în care:

ΣQ_a reprezintă suma căldurilor aportate (intrate) în cursul procesului;
ΣQ_p — suma căldurilor preexistente la începutul procesului;
ΣQ_c — suma căldurilor cedate în cursul procesului;
ΣQ_r — suma căldurilor restante la sfîrşitul procesului.

Scanned with OKEN Scanner

În suma căldurilor aportate intră căldurile materialelor introduse, căldura primită prin transfer (radiaţie, convecţie sau conducţie) şi căldura rezultată din reacţiile chimice exoterme. În suma căldurilor cedate intră căldura evacuată cu produsele de reacţie, pierderile de căldură în mediul înconjurător, căldura consumată în reacţiile chimice endoterme etc.

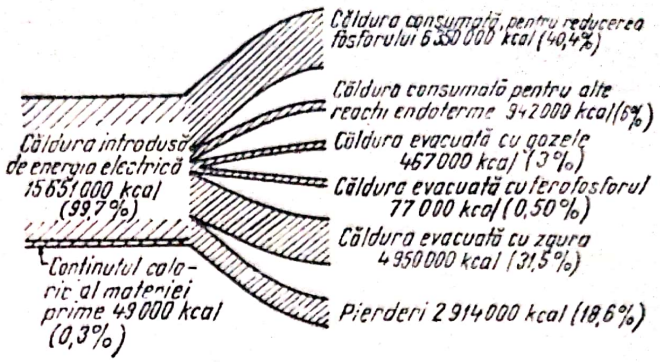


Fig. 2. Bilanţul termic al procesului de fabricare a fosforului.

Bilanţul se intocmeşte pentru întreaga durată a procesului tehnologic sau numai pentru un anumit interval de timp la procese periodice sau continue. În cazul proceselor continue, în regim permanent, relaţia bilanţului termic devine:

$$\Sigma Q_a = \Sigma Q_c.$$

Bilanţurile termice pot fi totale, pentru toată instalaţia, sau *parţiale*, numai pentru o parte a instalaţiei. Ele se pot prezenta tabelar (tabela 2) sau pentru o mai bună ilustrare, sub formă de grafice (fig. 2).

Tabela 2

Bilanţul termic al procesului de fabricare a fosforului (pentru 1 t produs)

Cantitateea de căldură intrată	Mii kcal	%	Cantitatea de căldură consumată	Mii kcal	%
Cantitatea de căldură provenită din energia electrică	15 651	99,7	Cantitatea de căldură consumată pentru reducerea fosforului	6 350	40,4
Conţinutul caloric al apatitei, cuarţului şi cocsului	49	0,3	Cantitatea de căldură consumată pentru alte reacţii endoterme	942	6,0
			Cantitatea de căldură ieşită cu zgura	4 950	31,5
			Cantitatea de căldură ieşită cu ferofosforul	77	0,5
			Cantitatea de căldură ieşită cu gazele	467	3,0
			Pierderile de căldură în mediul înconjurător al cuptorului şi al transformatorului	2 914	18,6
Total:	15 700	100,0	Total:	15 700	100,0

Întocmirea bilanţurilor termice este necesară pentru verificarea proiectelor sau pentru controlul instalaţiilor în funcţuine.

Pe baza bilanţurilor de materiale, bilanţurilor energetice şi al consumului de manoperă se pot întocmi bilanţurile economice.

3. RANDAMENTUL

Randamentul unui proces este dat de raportul dintre cantitatea produsului obţinut practic (G_p) şi cantitatea maximă (teoretică) de produs (G_t) care s-ar obţine din materiile prime. Randamentul se exprimă de obicei în procente.

$$\eta\% = \frac{G_p}{G_t} \cdot 100.$$

Datorită pierderilor, randamentul este în general mai mic decît 100%.

În cazul proceselor chimice din care rezultă mulţi produşi, se defineşte şi randamentul unui anumit produs, ca raportul dintre numărul de moli de materie primă transformaţi în produsul considerat (x) şi totalul de moli de materie primă transformaţi în produşi de reacţie diverşi.

$$\eta\% = \frac{\text{moli materie primă transformaţi în } x}{\text{total moli materie primă transformaţi}} \cdot 100.$$

În cazul cînd procesul de fabricaţie se realizează în mai multe faze, cărora le corespund randamente anumite, randamentul întregului proces se exprimă sub forma unui produs:

$$\eta \textit{ total } \% = \left(\frac{\eta_1}{100} \cdot \frac{\eta_2}{100} \cdots \frac{\eta_n}{100}\right) \cdot 100.$$

La procesele ciclice, în care are loc o recirculare a materialelor nereacţionate, transformarea realizată la o singură trecere prin aparatul de reacţie este numită *conversie* şi este dată de raportul:

$$\text{conversie } \% = \frac{\text{moli materie primă transformată}}{\text{moli materie primă introdusă}} \cdot 100.$$

Conversia unor procese catalitice în fază gazoasă, ca sinteza amoniacului şi alcoolului metilic, este relativ mică (15—20% şi respectiv 5—20%), dar prin recircularea materiilor prime nereacţionate se poate ajunge la un *grad final* de *conversie* ridicat.

Caracterizarea unor aparate de reacţie (reactoare) este dată de *producţia specifică*, care reprezintă raportul:

$$\frac{\text{masă produs}}{\text{volum reactor x timp}} \left(\text{de exemplu în } \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{h}}\right).$$

Scanned with OKEN Scanner

4. PRODUCTIVITATEA UNEI INSTALAŢII

Cantitatea medie de produse realizate în unitatea de timp de o maşină sau de o instalaţie se numeşte productivitatea maşinii sau respectiv *productivitatea instalaţiei*. Productivitatea realizată în condiţii optime se numeşte *capacitatea de producţie* a maşinii sau a instalaţiei respective.

Capacitatea de producţie a instalaţiei depinde de dimensiunile aparatelor, maşinilor şi de viteza procesului tehnologic.

5. PRODUCTIVITATEA MUNCII

Producţia medie realizată de un lucrător, de o echipă sau de o întreprindrere în unitatea de timp de lucru (oră, zi, an) cu ajutorul utilajului de care dispune se numeşte productivitatea *muncii*. Productivitatea muncii se poate referi numai la numărul lucrătorilor direct productivi, la numărul lucrătorilor direct productivi plus numărul lucrătorilor auxiliari, sau la numărul total al salariaţilor unei întreprinderi.

Productivitatea muncii se poate calcula în unităţi naturale (bucăţi, metri, tone etc.) sau în valoare.

Există o deosebire netă între productivitatea muncii şi *intensitatea muncii*, aceasta din urmă caracterizîndu-se prin consumul unei anumite cantităţi de energie de lucru în unitatea de timp.

Productivitatea muncii depinde de gradul de mecanizare şi automatizare a întregii instalaţii, a fiecărui utilaj în parte şi de gradul de calificare al lucrătorilor.

În industria chimică modernă, munca manuală se utilizează în măsură din ce în ce mai redusă, ca urmare a mecanizării operaţiilor şi a automatizării controlului, a operaţiilor de reglare şi de comandă.

Productivitatea muncii creşte continuu, putînd depăşi chiar limitele adoptate la proiectarea instalaţiei respective, ca urmare a aplicării metodelor şi formelor superioare de organizare a muncii, a raţionalizării producţiei, mecanizării şi automatizării operaţiilor tehnice, precum şi mai ales prin grija permanentă pentru sănătatea lucrătorilor.

6. PROTECŢIA MUNCII

Prin *protecţia muncii* se înţelege totalitatea măsurilor care se iau în fabrici şi pe şantiere, pentru a asigura desfăşurarea muncii în condiţii nepericuloase şi nedăunătoare pentru sănătatea şi integritatea corporală a lucrătorilor, precum şi totalitatea măsurilor privitoare la munca femeilor şi a tinerilor.

Scanned with OKEN Scanner

Protecţia muncii cuprinde trei aspecte: protecţia tehnică a muncii, protecţia juridică a muncii, şi protecţia sanitară a muncii.

Protecţia tehnică priveşte măsurile tehnice şi organizatorice pentru uşurarea muncii şi pentru înlăturarea cauzelor accidentelor de muncă, măsuri specificate amănunţit pentru fiecare profesiune în „Norme pentru tehnica securităţii muncii". Printre aceste măsuri se numără: mecanizarea proceselor tehnologice pentru uşurarea muncii manuale, folosirea mijloacelor de protecţie în locurile în care se pot produce accidente de muncă (apărători la organele în mişcare ale maşinilor, supape de siguranţă la aparatele sub presiune, punerea la pămînt a utilajului electric, dispozitive de avertizare prin semnalizare acustică şi optică etc.) şi instruirea noilor angajaţi pentru cunoaşterea măsurilor de tehnică a securităţii muncii.

Protecţia juridică cuprinde legislaţia privitoare la obligaţiile conducerii întreprinderilor de a crea condiţii de muncă nedăunătoare sănătăţii şi integrităţii corporale a lucrătorilor şi privitoare la modul de aplicare şi control al măsurilor legiferate. Dispoziţiile legale se referă şi la anumite drepturi, care sînt acordate lucrătorilor salariaţi, ca: echipament şi alimentaţie de protecţie pentru cei care lucrează în mediul toxic, concedii de odihnă, durata zilei de muncă sub 8 ore pentru locuri grele de muncă etc. Dispoziţiile legale reglementează de asemenea: munca femeilor şi minorilor, timpul şi condiţiile de muncă în medii toxice, normele sanitare pentru amplasarea şi proiectarea întreprinderilor etc.

Protecţia sanitară priveşte măsurile preventive de protecţie a muncii care se iau în scopul evitării efectelor acţiunii diferiţilor agenţi dăunători asupra lucrătorilor (condiţii meteorologice anormale, praful industrial, aburul şi gazele nocive, zgomotul şi trepidaţiile etc.). Prin măsuri tehnico-sanitare se stabilesc: organizarea şi întreţinerea încăperilor industriale; concentraţiile maxime admise pentru gaze, vapori şi pulberi toxice în atmosfera de lucru; condiţiile de microclimat ale atmosferei de lucru (umiditatea, temperatura, ventilaţia); condiţiile de iluminare, încălzire etc.

B. MECANIZAREA ŞI AUTOMATIZAREA ÎN INDUSTRIA CHIMICĂ

1. MECANIZAREA OPERAŢIILOR

Prin *mecanizare* se înţelege înlocuirea totală sau parţială a muncii fizice din procesul de producţie, prin acţiunea unor sisteme tehnice care efectuează operaţiile, respectiv procesele tehnologice.

Mecanizarea este *simplă* sau parţială, cînd are loc înlocuirea efortului muscular uman sau animal prin acţiunea unor maşini sau a unor unelte acţionate mecanic fără o modificare de principiu a procesului tehnologic respectiv, şi *complexă*, cînd efortul muscular este înlocuit prin acţiu-

Scanned with OKEN Scanner

nea unor agregate sau sisteme de maşini, în care diferitele faze ale procesului se execută concomitent, unele dintre ele putînd fi înlocuite cu altele, are loc deci modificarea procesului tehnologic.

Operaţiile care în industria chimică sînt aproape exclusiv mecanizate sînt operaţiile de transport, de alimentare şi de dozare.

Prin mecanizare se obţin următoarele avantaje:

— o mărire considerabilă a productivităţii muncii;
— scurtarea termenelor de execuţie;
— reducerea preţului de cost al produselor;
— îmbunătăţirea condiţiilor de muncă;
— creşterea calităţii produselor finite.

2. AUTOMATIZAREA

Prin *automatizare* se înţelege echiparea instalaţiilor cu automate, pentru efectuarea unei operaţii sau a unui complex de operaţii, fără intervenţia de dirijare a omului.

Funcţiile umane, de efort, observaţie, decizie şi memorie sînt transmise unor organe tehnice, care îndeplinesc aceleaşi sarcini, cu mijloace specific tehnice, mai bine, mai repede şi fără subiectivitate, omul predeterminînd numai legile după care acţionează dispozitivele de automatizare.

Pentru introducerea automatizării se porneşte de la următoarele premise:

— procesele tehnologice să fie pe cît posibil continue, în aceste condiţii eficienţa automatizării este mai mare;
— tehnologia proceselor bine studiată permite programarea corectă a instalaţiilor automatizate;
— introducerea automatizării este rentabilă la instalaţii cu capacităţi de producţie mari, deoarece costul dispozitivelor de automatizare creşte lent cu creşterea capacităţilor de producţie;
— automatizarea necesită cadre tehnice cu calificare corespunzătoare complexităţii tehnice a dispozitivelor automate.

În funcţie de complexitatea şi amploarea automatizării se distinge *automatizarea parţială* care este limitată la unul sau cîteva aparate sau la unul sau cîţiva parametri şi *automatizarea complexă* care asigură funcţionarea întregii instalaţii, omul, în calitate de operator, pornind şi urmărind doar procesul tehnologic de la un tablou central.

O secţie automatizată funcţionează după indicaţiile aparatelor şi ale sistemului de control centralizat, sub supravegherea dispecerului de schimb. Coordonarea funcţionării tuturor secţiilor este asigurată de dispecerul principal de la un post central, legat de posturile dispecerilor tuturor secţiilor printr-un dispozitiv de comunicaţie.

Sistemele de automatizare ale fiecărei secţii se bazează pe următorul principiu: dintre toate fluxurile de materiale şi energie care intră şi ies din secţie, se alege un singur flux, numit *flux conducător*, a cărei mărime

Scanned with OKEN Scanner

determină sarcina secției și corelează funcționarea acesteia cu celelalte secții productive. Cînd există două sau mai multe fluxuri între secții, la alegerea fluxului conducător, se dă preferință fluxurilor de substanțe solide sau gazoase, deoarece păstrarea acestor substanțe în rezervoare intermediare este mai dificilă decît a lichidelor.

Automatizarea complexă folosește tot mai mult mașini *de conducere* (de calcul) care, pe baza informațiilor primite de la aparatele de control efectuează calculele necesare și dau comenzile corespunzătoare realizării indicilor optimi în cazul schimbării condițiilor de producție sau a materiei prime.

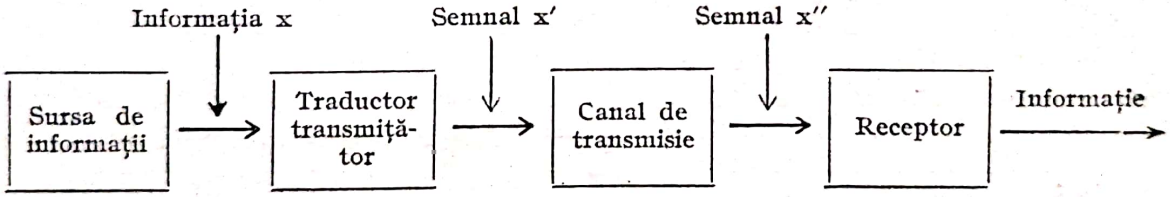
După destinația sau funcția lor fundamentală se disting *sisteme automate de control, semnalizare, protecție, comandă, reglare* și *calcul.*

Aparatele și dispozitivele de automatizare a diverselor faze ale procesului tehnologic se compun din elemente constructive, cu funcții specifice determinate: *receptoare, elemente de transformare* și *elemente de execuție.*

Elementele receptoare sesizează variațiile unei mărimi și le transformă în variațiile altei mărimi, pentru operațiile următoare. Ca elemente receptoare se folosesc traducătoarele și releele. Traducătoarele sînt aparate de măsură electrică a mărimilor neelectrice (ex. termocuplul), care produc o transformare proporțională a mărimii (informației) sesizate (ex. temperatura).

Releele sînt dispozitive care produc o variație bruscă, în salt, a unei mărimi, în momentul cînd mărimea sesizată (mărimea de intrare) atinge o valoare dinainte stabilită.

Cu ajutorul unui traductor și transmițător informația primită de la o sursă este transpusă pe un semnal purtător de informație și transmisă către receptor. Ca purtător de informație pot servi de exemplu tensiunea curentului electric și presiunea aerului comprimat.



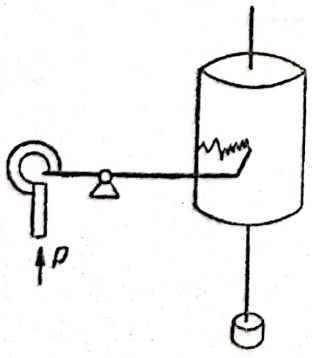


Fig. 3. Dispozitiv pentru controlul automat al presiunii.

Pentru conducerea unui proces, elementul de conducere (omul sau dispozitivul automat), prelucrează informațiile după anumite reguli sau instrucțiuni; totalitatea regulilor sau instrucțiunilor se numește *algoritm.*

Controlul automat al diferitelor procese de producție se realizează cu dispozitive de control automat al parametrilor fizici și chimici (temperatură, presiune, debit, *p*H, tensiune electrică) al dimensiunii și calității produselor etc.

Controlul automat al presiunii într-un recipient se poate realiza cu un dispozitiv simplu (fig. 3).

Pentru transmiterea la distanță a informațiilor se folosesc traductoare rezistive care transformă mări-

Scanned with OKEN Scanner

mea neelectrică, presiunea, într-o mărime electrică măsurată cu un aparat, gradat în unităţi de presiune.

Dispozitivele de semnalizare automată îndeplinesc una din funcţiile:

— atrag atenţia asupra unui regim de lucru anormal, ca atingerea unei valori critice, la o mărime controlată (presiune, temperatură etc.);

— atrag atenţia asupra avariei unui utilaj;

— informează asupra poziţiei (situaţiei) anumitor dispozitive (închis-deschis, oprit-pornit);

— indică prezenţa sau absenţa unui obiect într-un anumit loc.

Semnalele folosite pot fi acustice sau optice. Pentru semnalizarea acustică se pot folosi sonerii, claxoane (hupe) şi sirene.

La sistemele de protecţie automată, dacă parametrul urmărit depăşeşte o anumită valoare critică, care pune în primejdie obiectul protejat, dispozitivele de protecţie întrerup integral sau parţial funcţionarea obiectului (ex. siguranţele fuzibile, supapele de siguranţă).

Sistemele de comandă automată utilizînd un lanţ cauzal de fenomene, care se desfăşoară în circuit deschis, impun unui sistem tehnic regimul dorit de funcţionare.

Un dispozitiv de comandă automată este construit dintr-un organ de iniţiere a comenzii, un organ de comandă, care conduce impulsul de comandă, un organ care transmite mai departe impulsul şi un organ care execută comanda dată.

Comanda este numită *directă* cînd organul de iniţiere acţionează direct asupra organului de execuţie şi *indirectă* cînd acţiunea organului de iniţiere, amplificată sau nu, este transmisă organului de execuţie, care poate fi situat la distanţă, prin intermediul altor elemente.

Prin *reglarea automată* se înţelege desfăşurarea după dorinţă a procesului tehnic automatizat cu ajutorul unui dispozitiv special care stabilizează sau modifică după legi dinainte stabilite, valoarea mărimii de ieşire a obiectului automatizării. Obiect al reglării automate poate fi, de exemplu (fig. 4) un vas cu lichid, avînd curgere liberă, căruia i se reglează automat nivelul *h*. Mişcarea plutitorului *P* este transmisă cu ajutorul pîrghiei *M*, organului de reglare *OR*. Fiecărei poziţii a plutitorului *P* îi corespunde numai cîte o singură poziţie bine determinată a organului de reglare *OR*.

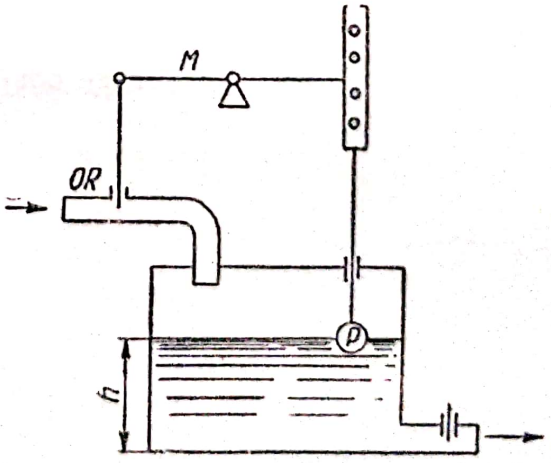


Fig. 4. Reglarea automată a nivelului lichidului dintr-un vas.

Sistemele de calcul automat sub forma maşinilor electronice de calcul, execută în mod automat operaţiuni matematice şi logice. După pricipiul de calcul folosit, se deosebesc două categorii de *calculatoare* automate: *analogice* şi *numerice*.

Calculatoarele analogice numite și *calculatoare cu acțiune continuă* se bazează pe faptul că grupe mari de fenomene de natură diferită sînt descrise de ecuații de aceeași formă. Ele urmăresc comportarea unui sistem tehnic a cărei stare este descrisă de mărimi fizice legate prin aceleași ecuații ca cele supuse spre rezolvare.

Calculatoarele numerice, numite și *discontinue*, cifrice sau digitale, rezolvă problemele matematice și logice reducîndu-le la operații aritmetice elementare.

Automatizarea prezintă o serie de avantaje, dintre care cele mai importante sînt: mărirea capacității de producție, a randamentului și a vieții (duratei) medii a utilajului sau a instalațiilor, reducerea consumului de energie, de combustibil și de materiale, diminuarea pierderilor, reducerea investițiilor prin folosirea unor încăperi mai mici, îmbunătățirea calității produselor obținute, mărirea preciziei și a siguranței de funcționare a utilajului, mărirea securității personalului sau a persoanelor deservite, reducerea personalului necesar, îmbunătățirea condițiilor de lucru și schimbarea caracterului muncii prestate.

C. FIZICO-CHIMIA PROCESELOR TEHNOLOGICE DIN INDUSTRIA CHIMICĂ

Legile chimiei și fizicii alcătuiesc baza teoretică a proceselor tehnologice din industria chimică. Dacă la aceste discipline se studiază separat fenomenele fizice sau chimice, în studiul tehnologiei chimice este necesar să se examineze fenomenele fizice și chimice în totalitatea lor, în cadrul procesului tehnologic.

Procesul chimic tehnologic este alcătuit de obicei din următoarele etape:

— aducerea componentelor care reacționează în zona de reacție;
— reacțiile chimice;
— îndepărtarea produselor din zona de reacție.

Aducerea ca și îndepărtarea produselor în zona de reacție se poate realiza prin difuzie, convecție și trecerea dintr-o fază în alta (gazoasă, lichidă, solidă).

Viteza procesului tehnologic va depinde de viteza proceselor componente și va fi determinată de *viteza celui mai lent proces*.

Dacă viteza reacțiilor chimice este cea mai mică și deci limitează viteza procesului general, se acționează, în scopul măririi vitezei reacțiilor, asupra acelor factori (concentrația reactanților, temperatura aplicarea catalizatorilor etc.) care influențează viteza de reacție.

Dacă viteza procesului general este limitată de viteza de aducere a componentelor în zona de reacție sau de viteza de îndepărtare a produselor, se caută să se mărească viteza de difuzie prin agitarea sistemului de reacție, ridicarea temperaturii, creșterea concentrației și prin trecerea sistemelor polfazice în monofazice.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul cînd vitezele proceselor componente sînt apropiate, se acționează de preferință asupra acelor factori care măresc atît viteza de difuzie cît și vitezele de reacție.

În sistemul de reacție se produc de obicei mai multe reacții chimice succesive (uneori și paralele), care duc la formarea produsului principal, dar se produc și o serie de reacții secundare între materiile prime sau între impurități (inerente în materiile prime) și materiile prime. Ca rezultat al reacțiilor secundare se obțin produse secundare (cu o anumită valoare economică) și deșeuri (cu o valoare economică neînsemnată).

1. CONDIȚII DE REACȚIE

Pentru conducerea proceselor chimice este necesară cunoașterea *căldurilor de reacție*, a influenței factorilor fizici și chimici, care pot modifica într-un sens sau altul mersul reacției.

Cunoașterea căldurilor de reacție (entalpiilor de reacție H) este utilă, pe de o parte, pentru evaluarea conținutului în energie a moleculelor, iar pe de altă parte, pentru a prevedea uneori mersul reacțiilor chimice.

Căldura de formare (sau entalpia de formare) a unui compus este cantitatea de căldură în kilocalorii, degajată sau absorbită la formarea unui mol din acest compus din elemente în stare standard și se notează cu ΔH_f sau ΔH°_{298} (și chiar simplu cu ΔH). Indicele se referă la presiunea standard.

Toate valorile căldurilor de reacție se raportează la substanțe sau elemente în stare standard, adică la 25 °C (298 °K) și 1 at. Aceasta este necesar deoarece, variind temperatura, conținutul în energie al substanțelor (entalpia lor) variază (în mod diferit) de la substanță la substanță, căldurile specifice ale substanțelor fiind diferite. Pe lîngă aceasta, prin varierea temperaturii pot avea loc schimbări de stare de agregare sau de formă cristalină, care se produc cu absorbție sau degajare de căldură (călduri latente).

Reacțiile chimice se prezintă cu ajutorul *ecuațiilor chimice* — calitativ — prin indicarea naturii substanțelor prin formule și cantitativ prin indicarea numărului de moli intrați sau ieșiți din reacție, ca și prin indicarea valorii căldurii de reacție. Obișnuit, se notează căldura de reacție alături de ecuația chimică, ca, de exemplu:

$$CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O \qquad \Delta H = -50{,}3 \text{ kcal/mol.}$$

Reacțiile în care entalpia sistemului scade ($\Delta H < 0$) sînt numite *exoterme*, iar reacțiile în care entalpia sistemului crește ($\Delta H > 0$) sînt numite *endoterme*.

Scanned with OKEN Scanner

2. ECHILIBRUL CHIMIC

Procesele chimice se clasifică în reversibile şi ireversibile; majoritatea lor sînt reversibile.

În cazul reacţiilor reversibile se stabileşte, la un moment dat, o stare de *echilibru*, în care numărul moleculelor care intră în reacţia directă este egal cu acela care rezultă din reacţia inversă, dacă presiunea şi temperatura sînt constante. Echilibrul chimic nu este static, fără transformări chimice, ci dinamic sau statistic, rezultînd din egalitatea vitezelor celor două reacţii inverse:

$$aA + bB + \ldots \rightleftarrows rR + sS + \ldots$$

a. Echilibrul chimic în sisteme omogene

Într-un sistem *chimic omogen* (amestec gazos sau soluţie), compoziţia sistemului la echilibru depinde, pe de o parte, de condiţiile fizice (temperatură şi presiune), iar pe de altă parte, de raportul cantităţilor (maselor) substanţelor care intră în reacţie. Constanta ce caracterizează *echilibrul* este exprimată prin legea acţiunii maselor (a lui Guldberg şi Waage), care aplicată sistemului considerat este de forma:

$$K_c = \frac{[R]^r \cdot [S]^s \ldots\ldots}{[A]^a \cdot [B]^b \ldots\ldots}$$

unde: A, B, R, S reprezintă concentraţia reactanţilor. Constanta de echilibru se poate exprima şi în funcţie de activităţi sau de presiuni parţiale.

Starea de echilibru poate fi influenţată şi dirijată într-un sens sau altul, prin modificarea concentraţiei, temperaturii sau presiunii conform principiului lui Le Châtelier, care se poate enunţa astfel:

— Dacă asupra unui sistem fizic sau chimic, în echilibru, acţionează un factor exterior, echilibrul se deplasează astfel încît să anuleze acţiunea factorului exterior.

Cînd reacţia directă decurge cu creştere de volum, la ridicarea presiunii echilibrul se va deplasa în sensul reacţiei inverse, care are loc cu micşorare de volum. De exemplu, în cazul reacţiei de sinteză a amoniacului:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3; \qquad \Delta H = -22{,}08 \text{ kcal};$$

creşterea presiunii provoacă deplasarea echilibrului spre dreapta, favorizînd astfel reacţia de formare a amoniacului. Scăderea presiunii provoacă o deplasare a echilibrului în sens invers.

Starea de echilibru a unor substanţe în stare gazoasă nu este modificată de variaţia presiunii, dacă numărul de molecule din starea iniţială este egal cu cel din starea finală (nu are loc o variaţie de volum).

Scanned with OKEN Scanner

Echilibrul unei reacţii care are loc cu degajare de căldură ($\Delta H < O$) se deplasează prin încălzirea reactanţilor în sensul reacţiei inverse, care are loc cu absorţie de căldură ($\Delta H > O$).

b. Echilibrul chimic în sisteme eterogene

Echilibrul chimic în sisteme eterogene se stabileşte şi între faze solide, în prezenţa unei faze gazoase sau lichide. De exemplu, la descompunerea termică a $CaCO_3$, la echilibru, se obţine:

$$CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$$

conform legii acţiunii maselor, constanta de echilibru este egală cu:

$$K = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{CaO}}{P_{CaCO_3}}.$$

P_{CaO} şi P_{CaCO_3} reprezintă tensiunile de vapori ale oxidului şi carbonatului de calciu, care fiind constante la o anumită temperatură, se pot include în constanta de echilibru, deci:

$$K = P_{CO_2}.$$

Presiunea parţială a CO_2 în echilibru cu $CaCO_3$ şi CaO se numeşte presiune de disociere şi are o valoare anumită pentru fiecare temperatură, independent de calităţile celor două faze solide, cu condiţia ca ambele solide să fie în prezenţă.

3. VITEZA DE REACŢIE

Viteza reacţiilor chimice poate determina viteza procesului tehnologic (v. pag. 29). De aceea, de mare importanţă este cunoaşterea factorilor care o pot influenţa. Principalii factori de care depinde viteza de reacţie sînt: natura substanţelor ce reacţionează, concentraţia lor, temperatura, presiunea şi prezenţa catalizatorilor.

Viteza de reacţie este direct proporţională cu produsul concentraţiilor substanţelor care reacţionează, restul factorilor ce depind de felul substanţei fiind cuprinşi în constanta de viteză.

În cazul general cînd a molecule de substanţă A reacţionează cu b molecule de substanţă B, ecuaţia generală a vitezei de reacţie este:

$$V = kC_A^a \cdot C_B^b \quad \text{sau} \quad V = k[A]^a[B]^b,$$

în care:

C_A^a, C_B^b sînt concentraţiile molare ale reactanţilor, iar

k, — constanta vitezei de reacţie.

Într-o reacţie bimoleculară, unde intervin două feluri de molecule în proporţii egale, variaţia concentraţiei uneia dintre ele este egală cu variaţia concentraţiei celeilalte.

Notînd concentraţiile cu paranteze în care trecem substanţa şi ţinînd seama de definiţia vitezei ca fiind variaţia concentraţiei în timp, se poate scrie:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k\,[A]\,[B].$$

Semnul minus indică scăderea concentraţiei moleculelor considerate (care intră în reacţie).

Ecuaţia de viteză de mai sus este valabilă numai pentru reacţiile omogene. În cazul reacţiilor eterogene, care au loc la suprafaţa dintre faze, viteza de reacţie depinde şi de alţi factori.

a. Influenţa concentraţiei reactanţilor asupra vitezei de reacţie

Conform teoriei cinetice, viteza de reacţie este determinată de probabilitatea ciocnirii moleculelor de reactanţi, care este cu atît mai mare, cu cît *concentraţia reactanţilor* este mai mare. În consecinţă, viteza de reacţie poate fi mărită prin mărirea concentraţiei reactanţilor. În cazul reactanţilor în fază lichidă, aceasta se poate realiza prin evaporarea solventului sau prin saturarea soluţiei în timpul procesului cu noi reactanţi. În cazul reactanţilor gazoşi, concentraţia poate fi mărită prin comprimare, absorbţie sau desorbţia componentului nedorit.

Mărirea concentraţiei reactanţilor determină, pe lîngă accelerarea reacţiei, şi o micşorare a volumului aparaturii, un transport economic şi îmbunătăţirea unei serii de alţi indicatori tehnico-economici.

Cînd o reacţie decurge cu o viteză mai mare decît cea dorită, viteza reacţiei se poate reduce fie micşorînd concentraţiile reactanţilor prin introducerea unor substanţe inerte, fie prin introducerea treptată în cantităţi mici a unuia dintre reactanţi.

b. Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie

Temperatura este factorul care influenţează hotărîtor viteza de reacţie. Există o regulă după care urcarea temperaturii cu 10° (în intervalul de la 10—100°C) duce a o creştere a vitezei de reacţie de 2—4 ori (la un sistem omogen).

Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie este uneori bine redată prin ecuaţia lui Arrhenius:

$$k = P \cdot Z \cdot e^{-E/RT},$$

Scanned with OKEN Scanner

în care:

k este constanta vitezei de reacție;
P — un factor steric, care poate avea uneori valori importante în procesele chimice organice;
Z — frecvența ciocnirilor dintre moleculele reactanților la concentrații egale cu unitatea;
$e^{-E/RT}$ — (factorul Maxwell-Boltzmann) este fracțiunea din numărul total de molecule ale reactantului, care posedă o energie egală sau mai mare decît E (energia de activare care reprezintă energia necesară pentru a reacționa).

Din relația lui Arrhenius rezultă că constanta vitezei de reacție k va fi cu atît mai mare, cu cît temperatura T va fi mai mare.

Datorită influenței mari pe care o exercită temperatura asupra vitezei de reacție, se caută ca în procesele tehnologice să se atingă temperaturile maxime posibile. Ridicarea temperaturii este însă limitată de: accelerarea reacției inverse în cazul reacțiilor reversibile, descompunerea produselor de reacție, caracteristicile aparaturii și factorul economic. La stabilirea schemelor tehnologice, temperatura optimă se alege ținîndu-se seama de toate aceste condiții.

c. Influența presiunii asupra vitezei de reacție

Variația presiunii are un rol important în desfășurarea reacțiilor în fază gazoasă, deoarece influențează concentrația reactanților și temperatura de reacție.

Presiunile ridicate măresc randamentul reacțiilor care au loc cu contracție de volum, iar presiunile reduse pe al reacțiilor care decurg cu mărire de volum.

Variația constantei de echilibru cu presiunea se exprimă prin ecuația:

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_p}{\mathrm{d}p} = -\frac{\Delta V}{RT},$$

în care ΔV reprezintă variația volumului sistemului în timpul reacției.

d. Influența catalizatorilor asupra vitezei de reacție

Cataliza este fenomenul de influențare (și în special de mărire) a vitezei reacțiilor chimice la temperatură constantă, datorită prezenței unei substanțe numite catalizator, care nu intră în ecuația globală, stoichiometrică a reacției.

Catalizatorul rămîne nemodificat la sfîrșitul reacției. În general, cantități mici de catalizator sînt suficiente pentru transformarea unor cantități mari de reactanți.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă considerăm o reacţie de echilibru, constanta ei de echilibru K_p este legată de energia liberă standard $\Delta G°$ prin relaţia termodinamică:

$$\Delta G^0 = -RT \ln k_p.$$

Cum catalizatorul se regăseşte neschimbat la sfîrşitul reacţiei, rezultă că prezenţa lui nu influenţează mărimea lui ΔG^0 şi, ca urmare, nici mărimea constantei de echilibru. Deci, un catalizator poate grăbi atingerea echilibrului, dar nu-l poate deplasa. Catalizatorul nu poate provoca reacţii, care în condiţiile date nu sînt posibile din punct de vedere termodinamic.

Conform concepţiei termodinamice asupra echilibrului chimic, stabilirea echilibrului are loc atunci cînd vitezele de reacţie izoterme devin egale în ambele sensuri ale reacţiei chimice. Guldberg şi Waage (1867), enunţînd legea acţiunii maselor, au stabilit că între constanta de echilibru şi constantele de viteze ale reacţiilor directă şi inversă există relaţia:

$$K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}},$$

în care săgeţile arată sensul reacţiei.

Cum într-o reacţie chimică, prezenţa catalizatorului poate accelera atingerea echilibrului dar nu-l poate deplasa, rezultă că raportul constantelor de viteză trebuie să fie independent de catalizatorul utilizat şi deci prezenţa catalizatorului trebuie să influenţeze în aceeaşi măsură constantele de viteză ale celor două reacţii inverse. Acest fapt are mare importanţă practică, deoarece se poate măsura activitatea unui catalizator pentru o anumită reacţie, determinîndu-se activitatea pentru reacţia inversă.

De exemplu, studiul unui catalizator pentru sinteza amoniacului se poate face folosind reacţia de descompunere a amoniacului în elemente, iar al unui catalizator pentru reacţii de hidrogenare folosind o reacţie de dehidrogenare.

Catalizatorul are o acţiune specifică, mărind viteza unei anumite reacţii cînd se produc şi reacţii paralele, nedorite. De exemplu, descompunerea alcoolului etilic la 400°C şi presiune normală se poate produce printr-o reacţie de deshidratare sau printr-o reacţie de dehidrogenare:

$$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$$

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$

Prima reacţie este catalizată de oxidul de aluminiu şi a doua de către cupru.

Folosind catalizatori se pot obţine produse pure, cu randamente bune, într-un timp de reacţie scurt.

După natura sistemului în care se produce reacţia catalitică se distinge: *cataliza omogenă*, *cataliza eterogenă* şi *cataliza microeterogenă*. Între aceste trei tipuri nu există o deosebire principială şi în stadiul actual al cunoştinţelor se tinde la cuprinderea lor într-o teorie unică.

Scanned with OKEN Scanner

În *cataliza omogenă*, reactanții și catalizatorul constituie o singură fază (solidă, lichidă sau gazoasă).

În *cataliza eterogenă*, catalizatorul și reactanții se găsesc în faze diferite, solid-gaz (catalizatorul solid și reactanții în stare gazoasă constituie cazul cel mai general), solid-lichid, lichid-gaz, lichid-lichid (lichide nemiscibile)

În *cataliza microeterogenă*, catalizatorul se găsește în stare coloidală (metale coloidale și enzime).

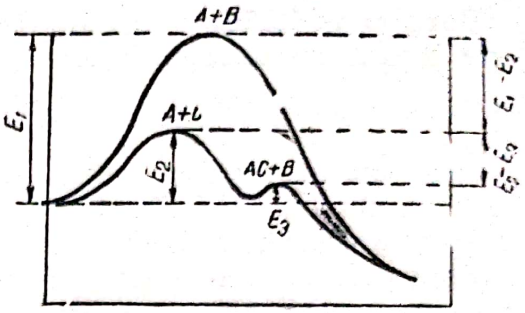


Fig. 5. Diagramele energetice ale unei reacții necatalizate și ale aceleași reacții catalizate :
C – catalizator ; E_1, E_2 și E_3 – energii de activare.

Procesele catalitice și îndeosebi cele fermentative decurg cu o viteză mai mare decît cele necatalitice, deoarece ele necesită o energie de activare mai mică. Aceasta se datorește faptului că în prezența catalizatorului se produc reacții intermediare noi, a căror energie de activare E (din relația lui Arrhenius) este mai mică decît a reacției directe (necatalizate).

Mersul unei reacții catalizate și necatalizate este redat în diagrama energetică din figura 5.

Pentru reacția necatalizată $A + B = AB$ este necesară energia de activare E_1 (pentru trecerea barierei de potențial). În prezența catalizatorului C au loc reacții intermediare, a căror energie de activare (suma lor) este mai mică decît E_1.

$$A + C \rightarrow AC \qquad (E_2 < E_1)$$

$$AC + B \rightarrow AB + C \qquad (E_3 < E_2)$$

Se observă că $E_2 + E_3 < E_1$.

Energia de activare a proceselor enzimatice scade și mai mult, datorită existenței mai multor trepte de reacție cu catalizatori specifici pentru fiecare treaptă.

Diferențele între valorile medii ale energiilor de activare (în cal/mol) pentru diferitele categorii de reacții sînt destul de mari.

Reacții necatalitice $>$ 30 000
Reacții catalitice 30 000—16 000
Reacții enzimatice $<$ 10 000

Mecanismul reacțiilor catalitice (mai ales al celor eterogene) nu este încă suficient de bine cunoscut. Cunoașterea mecanismului intern al reacțiilor catalitice ar da posibilitatea alegerii unui catalizator pentru o anumită reacție înainte de încercarea lui. Pentru găsirea catalizatorului potrivit pentru o anumită reacție se folosesc însă și astăzi unele reguli empirice și mai ales încercări practice.

Pentru explicarea mecanismului intern al proceselor catalitice s-au propus numeroase teorii, dintre care cele mai importante sînt (v. cursul de chimie fizică) : teorii chimice (bazate pe existența combinațiilor interme-

Scanned with OKEN Scanner

diare); teorii fizice (bazate pe adsorbție) și teorii electronice (bazate pe structura combinațiilor solide).

Principalele reacții catalitice care se realizează la scară industrială se pot grupa în următoarele tipuri:

— *Reacții de hidratare* și *hidroliză* care folosesc catalizatori acizi (H_2SO_4), alcalini (NaOH, KOH) și oxizi (SiO_2, Al_2O_3, ThO_2, $ZnO-Cr_2O_3$).

— *Reacții de deshidratare* catalizate de acizi (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4), oxizi (SiO_2, Al_2O_3, ThO_2), săruri (sulfați, fosfați).

— *Reacții de oxidare* catalizate de metale (Pt, Ag, Cu), oxizi (oxizi de azot, V_2O_5, Fe_2O_3, CuO, CrO_3), săruri (de Mn, Cu, Fe, Ni).

— *Reacții de hidrogenare* catalizate de metale (Pt, Cu, Fe, Ni, Co), oxizi (MnO, MoO_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3).

— *Reacții de dehidrogenare* catalizate de metale (Pt, Pd, Cu, Ni, Ag) și oxizi metalici (Cr_2O_3, Mo_2O_3, Al_2O_3).

— *Reacții de condensare* și *polimerizare* catalizate de halogenuri (BF_3, $AlCl_3$, $SnCl_4$), acizi (H_2SO_4, HCl), hidroxizi alcalini și combinații organometalice [$Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$, amilsodiu + $TiCl_4$].

Procesele catalitice sînt tot mai mult folosite în industria chimică. Aproximativ 90% din noile procese chimice introduse în ultimii ani în industrie sînt procese catalitice.

După cum se vede, catalizatorii folosiți pentru diferitele tipuri de reacții pot fi substanțe gazoase, lichide sau solide. Mai des folosiți sînt catalizatorii solizi (în cataliza eterogenă în care reactanții sînt gazoși).

În cataliza eterogenă, de o importanță deosebită este suprafața catalizatorului, deoarece de acesta depinde cantitatea de reactant adsorbit (adsorbția fiind una din fazele procesului catalitic).

Pentru a avea o suprafață mare, catalizatorii, care în general sînt scumpi, se depun pe materiale mai ieftine numite *suporți*, cu suprafață mare (porozitate pronunțată). Ca suporți se folosesc cărbunii activi și silicagelul, alumina (Al_2O_3), alumo-silicea ($Al_2O_3-SiO_2$) și unele argile.

În multe cazuri, la substanța activă se adaugă cantități mici de *promotori*, cu scopul de a mări activitatea, stabilitatea sau selectivitatea catalizatorului. Cînd substanțele active adăugate se găsesc în cantități comparabile, catalizatorii se numesc *micști*.

Proprietățile de utilizare, mai ales ale catalizatorilor solizi, depind în mare măsură de modul de obținere, care constituie de obicei un secret de fabricație.

Catalizatorii solizi, cu compoziții foarte variate, se pot obține prin una din următoarele metode generale: calcinare, precipitare sau coprecipitare, topire și trecerea metalelor în stare coloidală.

— Prin încălzirea la 300—400° a carbonaților, azotaților, hidroxizilor sau sărurilor acizilor organici, ca rezultat al descompunerii acestora, se obțin oxizi. De exemplu, oxidul de zinc se poate obține prin descompunerea:

hidroxidului: $Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O$

carbonatului: $ZnCO_3 \rightarrow ZnO + CO_2$

Scanned with OKEN Scanner

oxalatului: $Zn(C_2O_4) \rightarrow ZnO + CO + CO_2$

acetatului: $Zn(CO_2CH_3)_2 \rightarrow ZnO + CO_2 + CH_3COCH_3$

Structura și deci proprietățile oxidului rezultat depind de materia primă folosită și chiar de temperatura de reacție.

Unii oxizi, ca oxidul de zinc, se utilizează ca atare drept catalizator, alții (oxidul de nichel), sînt prealabil reduși la metal.

$$NiCO_3 \rightarrow NiO + CO_2$$

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni + H_2O$$

Catalizatorii micști se pot obține prin calcinarea amestecurilor, în raporturi determinate, de carbonați, azotați etc.

— Prin tratarea soluțiilor apoase ale azotaților, mai rar ale sărurilor acizilor organici, cu soluții apoase de amoniac, baze alcaline, carbonați etc., precipită hidroxizii, carbonații, fosfații, sulfurile etc. corespunzătoare.

Proprietățile catalizatorilor depind de concentrația soluțiilor, temperatura și viteza de precipitare, care se stabilesc experimental.

Catalizatorii micști se pot obține prin coprecipitare, pornind de la soluțiile sărurilor respective. De asemenea, precipitarea se poate efectua în prezența unui suport dispersat în soluție cînd rezultă un catalizator depus pe suport.

Operația de precipitare este urmată de următoarele operații:

— spălarea precipitatului (cu apă distilată) pentru îndepărtarea ionilor rezultați o dată cu el (ca Na^+, Cl^-, SO_4^{--}) și care pot fi dăunători catalizatorului;

— filtrarea precipitatului;

— uscarea lentă a precipitatului;

— măcinarea urmată de obicei de pastilarea prafului, pentru a obține pastile care să lase suficient spațiu între ele pentru circulația reactanților în timpul folosirii lor;

— calcinarea în timpul căreia hidroxizii sau carbonații trec în oxizi.

În cazul cînd catalizatorul activ este metalul redus, se efectuează reducerea oxizilor cu hidrogen.

— Prin topirea unui metal, care va constitui catalizatorul, cu un alt metal, solubil în alcalii, se obține un aliaj — din care se îndepărtează înainte de utilizare cel de-al doilea metal prin tratare cu alcalii.

De exemplu, pentru obținerea catalizatorului de nichel Raney se tratează un aliaj de nichel și aluminiu cu hidroxid de sodiu, cînd aluminiul se dizolvă și rămîne nichelul cu pori foarte fini.

— Metale ca Au, Ag, Pt, Pd se pot obține sub forma unor soluri coloidale, cu grad de dispersie foarte mare și implicit cu o suprafață foarte mare, prin diverse metode. Una dintre metode constă în pulverizarea metalului, prin crearea unui arc electric între electrozii din metalul respectiv introduși în mediul de dispersie dorit (de exemplu, apa). Pentru stabilizarea soluției coloidale se adaugă un coloid de protecție.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a putea fi utilizaţi catalizatorii solizi trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: activitate şi selectivitate cît mai mare, durată mare de funcţionare, stabilitate mare, sensibilitate mică la supraîncălzirile locale sau la acţiunea otrăvurilor, regenerare uşoară şi preparare din substanţe cît mai ieftine.

Activitatea catalizatorilor se exprimă în tehnică prin capacitatea de producţie a acestora, reprezentată de cantitatea de produs (în greutate) obţinută pe m³ (sau kg) de catalizatori în timp de o oră.

De activitatea catalizatorilor depind şi valorile maxime, care se pot da vitezei spaţiale, vitezei liniare sau timpului de contact.

Prin viteză spaţială V_s se înţelege raportul dintre volumul de gaz (la 0°C şi 760 mm Hg) sau de vapori V_r (volumul de reactant) care trece în unitatea de timp şi volumul spaţiului de cataliză V_c (volumul aparent al catalizatorului)

$$V_s = \frac{V_r}{V_c}.$$

Viteza spaţială definită astfel este o viteză volumetrică (sau volumară); se poate defini şi o viteză spaţială gravimetrică, cînd se consideră masa reactantului în unitatea de timp şi volumul spaţiului de cataliză.

Viteza liniară este definită ca raportul dintre debit, exprimat în volume, şi suprafaţa secţiunii reactorului catalitic.

Timpul de contact (t_c) se defineşte convenţional ca raportul dintre volumul spaţiului de cataliză (V_c) şi debit (D), exprimat în volume. Timpul de contact se măsoară de obicei în secunde.

$$t_c = \frac{V_c}{D}.$$

Prin selectivitatea unui catalizator se înţelege acţiunea sa specifică de influenţare a vitezei unei anumite reacţii atunci cînd termodinamic sînt posibile mai multe reacţii (v. pag. 33).

Activitatea catalizatorilor nu este constantă în timp. În durata (viaţa) lor de lucru (fig. 6) se disting trei stadii: *a* — maturizarea, *b* — stadiul de activitate constantă şi *c* — „obosirea" progresivă (îmbătrînirea). Majoritatea catalizatorilor ating activitatea maximă numai după o perioadă de inducţie (de maturizare). Astfel, catalizatorul de platin (sub formă de sită) folosit pentru oxidarea amoniacului îşi măreşte activitatea după un timp de funcţionare, cînd suprafaţa catalizatorului creşte mult.

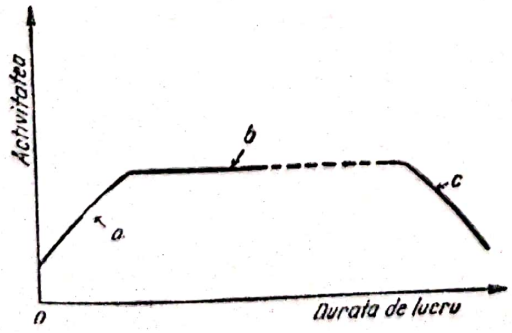


Fig. 6. Variaţia activităţii unui catalizator în timp.

Calitatea diferiţilor catalizatori este apreciată în mare măsură după durata stadiului de activitate constantă. Aceasta poate varia de la cîteva săptămîni la cîţiva ani.

Stadiul de scădere progresivă a activității catalizatorilor se datorește unor cauze multiple, cum sînt: modificarea structurii suprafeței catalizatorului, scăderea masei lui active, micșorarea dispersării substanței active, ca urmare a supraîncălzirilor generale sau locale care provoacă sinterizarea (o aglomerare într-o masă compactă) substanței active, acoperirea suprafeței catalizatorului cu diferite substanțe (produse macromoleculare, cocs etc.) provenite din reacții secundare, distrugerea progresivă a centrelor active (v. cursul de chimie fizică) de către substanțele nocive (otrăvuri) care se găsesc ca impurități în reactanți.

Reducerea activității datorită acțiunii unor substanțe (fie prin acoperirea suprafeței catalizatorului, fie prin reacții cu el) se numește *otrăvirea* catalizatorului. Otrăvirea se numește *reversibilă* cînd catalizatorul se poate regenera (de exemplu, prin trecerea unui curent de aer la temperatură ridicată, cînd produșii macromoleculari sau cocsul ard, eliberîndu-se suprafața catalizatorului). Otrăvirea se numește *ireversibilă* cînd se datorește formării unor combinați stabile ale otrăvurilor (ca H_2S, PH_3) cu catalizatorul, regenerarea catalizatorului nemaifiind posibilă.

Catalizatorii trebuie să prezinte o stabilitate mare la acțiunile mecanice, în timpul încărcării în reactor, la trecerea cu viteză mare a gazelor sau vaporilor etc.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

MATERII PRIME ŞI PRODUSE

A. MATERII PRIME

Materia primă este un produs natural sau semifabricat, care conţine elementele componente ale materialului ce urmează să fie fabricat, după un proces tehnologic dinainte stabilit, într-o instalaţie adecvată.

Din această definiţie rezultă că materiile prime se pot împărţi în două mari grupe: *materii prime naturale* şi *materii prime industriale* (intermediare), după natura schimbărilor pe care le-au suferit înainte de a fi folosite.

În grupa materiilor prime naturale intră acele materiale care au fost obţinute direct din natură, cum sînt substanţele minerale utile.

În grupa materiilor prime industriale intră substanţele care în prealabil au suferit o prelucrare industrială, cum sînt metalele sau diversele produse chimice intermediare.

Diferitele materii prime necesare industriei chimice se mai pot clasifica după proveniența lor în: *minerale* (minereuri, roci), *vegetale* (lemn, cereale, seminţe, fibre) şi *animale* (lînă, păr, lapte, carne).

După starea de agregare, materiile prime se grupează în solide, lichide şi gazoase, iar după compoziţie, în anorganice şi organice.

Pe măsura dezvoltării industriei şi perfecţionării tenicii, tot mai multe produse naturale sînt folosite ca materii prime.

1. MATERII PRIME MINERALE

Materiile prime minerale se găsesc în scoarţa terestră sub formă de *minereuri, roci* sau *minerale.*

Mineralele sînt corpuri solide lichide sau gazoase, cu compoziţie chimică bine definită, cu însuşiri fizice şi chimice proprii şi în cazul celor solide cu structură (cristalină sau amorfă) caracteristică.

Minereurile şi *rocile* sînt asociaţii de minerale. Ele conţin pe lîngă minerale (utile) şi substanţe fără valoare care alcătuiesc *sterilul.* Se cunosc peste 2 500 minerale ce conţin substanţe organice sau anorganice acelaşi element putînd intra în compoziţia mai multor minerale.

Dintre cele 103 elemente cunoscute, astăzi se utilizează circa 80. Utilizarea diferitelor elemente şi substanţe depinde de rolul pe care îl au în

Scanned with OKEN Scanner

viața omului, de conținutul lor în scoarța terestră, de forma în care se găsesc.

În scoarța terestră, elementele nu sînt egal răspîndite (fig. 7). Peste 98%, în greutate, din scoarța terestră este alcătuită din numai 10 elemente. Un element cu importanță deosebită pentru viață, cum este carbonul, se găsește în proporție de numai 0,35% și ocupă locul 11 în scara răspîndirii elementelor în scoarța terestră. Un număr de 76 elemente, între care intră și elemente de largă utilizare, ca: plumbul, cuprul, arsenul, alcătuiesc numai 0,06%.

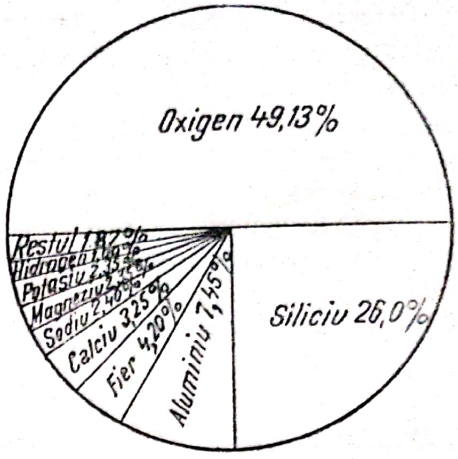


Fig. 7. Compoziția elementară a scoarței terestre.

Elementele utile sau combinațiile lor formează (relativ rar) acumulări sub formă de zăcăminte, care se exploatează.

Zăcămintele pot avea diverse forme:

Filonul, care s-a format din umplerea unei crăpături a pămîntului cu substanțe minerale utile. Sub această formă se găsesc minereurile de metale neferoase și minereuri nemetalifere; cărbunii sau alte roci sedimentare nu se găsesc niciodată sub formă de filoane.

Îngrămădirea sau masivul, este forma de zăcămînt la care dimensiunile (lungimea, grosimea, lățimea) sînt apropiate. Sub această formă se găsesc minereurile de fier și uneori de cărbuni.

Stratul, este forma de zăcămînt, la care grosimea este mică în comparație cu lungimea și lățimea. Sub această formă apar cărbunii și minereurile de natură sedimentară.

Materiile prime minerale sînt epuizabile, ele nu se reînnoiesc ca materiile prime vegetale sau animale.

Din această cauză este necesară o justă apreciere a rezervelor de materii prime minerale, care să asigure o corectă planificare industrială. Evaluarea rezervelor de materii prime minerale se realizează prin lucrări de explorare geologică, care sînt precedate de lucrări de prospectare.

În trecut, în țara noastră existau doar trei sectoare de producție minieră: cărbunele, metalele prețioase și sarea. Astăzi sînt dezvoltate în mod complex, la un nivel tehnic ridicat, cinci sectoare miniere principale, care asigură materiile prime necesare industriei chimice și altor industrii: industria carboniferă, extracția și prepararea minereurilor feroase, extracția și prepararea minereurilor neferoase, extracția și prepararea substanțelor nemetalifere, extracția sării.

2. MATERII PRIME VEGETALE ȘI ANIMALE

Materiile prime vegetale și animale prezintă particularitățile următoare: răspîndirea pe zone întinse și recoltarea periodică. Spre deosebire de acestea, materiile prime minerale se găsesc numai în anumite locuri, în zăcămintele

respective, de multe ori situate în condiţii de exploatare dificilă, neeconomică şi se epuizează prin exploatare.

Unele materii prime vegetale sau animale (grăsimile, cerealele, cartofii) sînt în acelaşi timp şi produse alimentare, necesare hranei oamenilor şi animalelor. Industria chimică modernă renunţă tot mai mult la astfel de materii prime — redîndu-le alimentaţiei — prin utilizarea de materii prime necomestibile. Aşa, de exemplu, săpunul se fabrică şi din acizi graşi sintetici, rezultaţi prin oxidarea parafinei.

Ţara noastră dispune de bogate şi variate resurse de materii prime vegetale. Pădurile de foioase (fag, stejar) şi răşinoase (brad, molid etc.) asigură materia primă pentru fabricarea celulozei. În ultima vreme s-a trecut şi la valorificarea unor materii prime vegetale de mare importanţă, cum sînt stuful şi paiele, care constituie una din cele mai valoroase bogăţii naturale ale ţării. Plantele industriale, ca: sfecla-de-zahăr, oleaginoasele, inul, cînepa etc. şi plantele medicinale care se cultivă pe suprafeţe tot mai întinse sînt materii prime preţioase pentru industriile extractive, industria chimică şi industria textilă.

Şeptelul bogat al ţării noastre asigură materiile prime (carnea, grăsimile, pieile, părul, lîna şi laptele) industriei alimentare, tăbăcăriilor, industriei textile şi unor sectoare din industria chimică şi farmaceutică.

Folosirea materiilor prime vegetale necesită luarea unor măsuri care să împiedice alterarea lor în timpul depozitării sau transportului şi să asigure un ceoficient ridicat de utilizare.

B. PRODUSE

Produsele sînt bunurile materiale care rezultă din procesele de muncă. Produsele nu sînt numai rezultatul, ci şi o condiţie a procesului de muncă.

Un produs rezultat într-o formă finită potrivită pentru consum poate deveni uneori materie primă pentru alt produs. În unele cazuri, produsul rezultă sub forme în care nu poate fi folosit decît numai ca materie primă pentru alt produs. Un astfel de produs (destinat a fi materie primă pentru alt produs) se numeşte *semifabricat.*

După stadiul în care se găsesc produsele într-o instalaţie, ele se pot împărţi în: brute, intermediare (sau semifabricate) şi finite.

Rebutul este un produs finit sau semifabricat, care nu corespunde condiţiilor de calitate (sau dimensionale) indicate în caiete de sarcini, norme interne, standarde etc. şi care nu poate fi utilizat în scopul în care a fost produs.

Producerea de rebuturi duce la scumpirea producţiei, creşterea consumului de materiale, de unelte şi de energie, la scăderea productivităţii muncii. De aceea, sarcina permanentă a oricărei industrii este reducerea rebuturilor.

Scanned with OKEN Scanner

Rebuturile se pot datora: proceselor tehnologice (greșite sau necorespunzătoare), utilajului (defect, uzat sau folosit în alte scopuri decît cele pentru care este destinat), materiei prime (inferioară calitativ), pregătirii profesionale necorespunzătoare, lipsei de organizare etc.

Din punctul de vedere al posibilității de utilizare a rebuturilor se deosebesc *rebuturi recuperabile* și *rebuturi definitive*.

Pe lîngă produsele finite și cele intermediare, în procesele tehnologice rezultă și *deșeuri* (ca sterilul la prepararea minereurilor, zgura în metalurgie etc.) care nu mai pot fi valorificate prin prelucrarea în același proces de fabricație. Deșeuri sînt considerate și resturile (reziduurile) rezultate în unele procese chimice sau metalurgice, cu conținut în oxizi, sulfuri etc. care se pot valorifica ulterior, ele avînd o valoare foarte mare. Pe măsură ce se dezvoltă tehnica se reduc pierderile de substanță utilă în deșeuri. Dacă într-o anumită fabricație la actualul nivel al tehnicii nu se pot reduce pierderile în deșeuri sau nu se pot folosi deșeurile la o prelucrare ulterioară este indicat ca ele să se depoziteze astfel încît valoarea conținută în ele să poată fi recuperată în viitor.

Unele deșeuri au o acțiune vătămătoare și de aceea trebuie luate măsuri speciale pentru colectarea, depozitarea și eventual neutralizarea lor.

Produsele obținute în diversele procese tehnologice trebuie să corespundă anumitor condiții, stabilite prin norme, care sînt cuprinse în *standardele de stat, norme interne* și caiete de sarcini. De multe ori se standardizează și condițiile pe care trebuie să le îndeplinească materiile prime.

C. STANDARDE ȘI STANDARDIZARE

Standardizarea este reglementarea unor probleme dintr-un anumit domeniu de activitate, cu scopul de a realiza în acel domeniu o ordine precisă.

Standardele (STAS-urile) sînt norme tehnice prin care se stabilesc caracteristicile produselor (calitatea, forma, dimensiunile) după criterii științifice, în funcție de necesitățile reale ale economiei. Ele sînt elaborate de către instituții de stat și au caracter de lege. Abaterea de la condițiile de STAS este sancționată ca orice încălcare de lege.

În țara noastră, standardizarea se extinde asupra tuturor ramurilor de producție, asupra nomenclaturii, unităților de măsură, notațiilor și definițiilor științifice.

Elaborarea standardelor de stat comportă trei operații: specificarea, simplificarea (sau tipizarea) și unificarea.

Specificarea este operația de standardizare prin care se fixează anumite caracteristici, care definesc precis produsul standardizat din punct de vedere calitativ, permițînd identificarea lui cu cele mai avansate metode analitice de control.

Scanned with OKEN Scanner

EDIȚIE OFICIALĂ C.Z.: 661.727.4

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

DIRECȚIA GENERALĂ PENTRU METROLOGIE, STANDARDE ȘI INVENȚII

OFICIUL DE STAT PENTRU STANDARDE

STANDARD DE STAT

ACETONĂ TEHNICĂ DE SINTEZĂ

STAS 6366-66

Înlocuiește STAS 6366-61

Industria chimică L 24

1. GENERALITĂȚI

1.1. Prezentul standard se referă la acetona tehnică de sinteză obținută prin procedeul cumen.

1.2. După caracteristicile fizice și chimice, acetona tehnică de sinteză se fabrică în două calități:

— Calitatea extra,

— calitatea I.

2. CONDIȚII TEHNICE

Proprietăți fizice și chimice

Calitatea	Extra	I
Aspect	lichid limpede incolor	
Miros	caracteristic	
Solubilitatea în apă distilată	în orice proporție fără opalescență	
Densitatea relativă *(d)* la 20°C	0,792±0,002	0,792±0,003
Distilă între 55.. 57°C, % min.	96	95
Cetone ($CH_3.CO.CH_3$), % min.	99,5	99
Aldehide	lipsă	lipsă
Aciditate (CH_3-COOH), % max.	0,002	0,004
Alcalinitate	lipsă	lipsă
Substanțe reducătoare	conform pct. 4.7.	
Apă, % max.	0,5	1
Reziduu la evaporare, % max.	0,002	0,003

3. REGULI PENTRU VERIFICAREA CALITĂȚII

3.1. Verificarea calității acetonei se face pe loturi.

3.2. Loturile vor fi de maximum 80 t sau corespunzătoare capacității de încărcare a unei cisterne.

3.3. În cazul livrării în cisterne, probele elementare pentru verificarea calității se iau din fiecare cisternă, din stratul superior, mijlociu și inferior, cu ajutorul unui aparat prevăzut cu un dispozitiv de scoatere a dopului la adîncimea dorită.

Elaborat de:
MINISTERUL INDUSTRIEI CHIMICE
Combinatul de cauciuc sintetic Gh. Gheorghiu Dej

Aprobat de:
DIRECȚIA GENERALĂ PENTRU METROLOGIE, STANDARDE ȘI INVENȚII
21.06.1966

Data intrării în vigoare:
01.03.1967

8 pag.

Fig. 8. Standardul pentru acetonă tehnică de sinteză.

Scanned with OKEN Scanner

EDIȚIE OFICIALĂ

C.Z.: 622-341 : 543 : 546.19

REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

DIRECȚIA GENERALĂ PENTRU METROLOGIE, STANDARDE ȘI INVENȚII

OFICIUL DE STAT PENTRU STANDARDE

STANDARD DE STAT

STAS 7478-66

MINEREURI DE FIER
Determinarea conținutului de arsen

Industria metalurgică

B 04

1. GENERALITĂȚI

1.1. Prezentul standard cuprinde metodele pentru determinarea conținutului de arsen din minereurile de fier și anume:

— metoda titrării cu bromat de potasiu, cu sesizarea punctului de echivalență, amperometric sau potențiometric, după separarea prealabilă a arsenului prin distilare ca $AsCl_3$,

— metoda fotometrică de măsurare a extincției complexului arseno-molibdenic redus, după separarea prealabilă a arsenului sub formă de AsH_3 sau sub formă de $AsCl_3$.

1.2. Metoda titrării amperometrice poate fi aplicată pentru conținuturi de arsen de la 0,005% pînă la 0,5%, iar metoda titrării potențiometrice numai pentru conținuturi de arsen peste 0 05%.

Metoda fotometrică poate fi aplicată pentru orice conținut de arsen pînă la 0,5%.

2. PREGĂTIREA PROBEI PENTRU ANALIZĂ

Proba de minereu de fier, luată conform STAS 2770-64, se macină astfel ca să treacă integral prin sita cu țesătură de sîrmă nr. 020, STAS 1077-50. Apoi se reduce prin metoda sferturilor la circa 20 g și se mojarează într-un major de agat, pînă se obține cu o pulbere care trece complet prin sita de țesătură de sîrmă nr. 009, STAS 1077-50.

După măcinare se trece materialul într-o fiolă de cîntărire și se usucă în etuvă, la temperatura de (105±5)°C, timp de două ore.

Fiola cu proba uscată se acoperă cu dopul respectiv și se introduce în exsicator pentru răcire la temperatura camerei. După 1 oră, se poate cîntări proba pentru analiză

3. DETERMINAREA ARSENULUI PRIN METODA AMPEROMETRICĂ ȘI POTENȚIOMETRICĂ

3.1. Principiul metodei

După dezagregarea minereului cu acid azotic și sulfuric, arsenul se separă prin distilare sub formă de $AsCl_3$, în prezență de sulfat feros și bromură de potasiu. În distilat, se dozează arsenul prin titrare amperometrică sau potențiometrică, cu soluție de bromat de potasiu.

3.2. Reactivi

— Acid azotic ($d = 1,4$).

— Acid clorhidric ($d = 1,19$) și 3 + 2.

— Acid sulfuric ($d = 1,84$) și 1 + 1.

— Amestec de acizi 3 părți acid clorhidric ($d = 1,19$) se amestecă cu 1 parte acid azotic ($d = 1,4$).

Elaborat de:
MINISTERUL MINELOR
Institutul de cercetări miniere

Aprobat de:
DIRECȚIA GENERALĂ PENTRU METROLOGIE STANDARDE ȘI INVENȚII
01.09.1966

Data intrării în vigoare:
01.05.1967

10 pag.

Fig. 9. Standardul pentru determinarea conținutului de arsen din minereurile de fier.

Scanned with OKEN Scanner

Prin *simplificare*, dintr-o mare varietate de produse destinate aceluiași scop se elimină cele inutile sau foarte apropiate între ele și se reţin numai produsele recunoscute ca indispensabile și corespunzătoare scopului.

Prin *unificare* se urmărește, fixarea caracteristicilor de dimensiune, mai rar a celor de conţinut și formă, cu scopul de a obţine:

— posibilitatea de a schimba piesele între ele (la mai multe maşini să se poată folosi aceeași piesă de rezervă);

— folosirea universală a unor piese prin executarea identică a unora dintre elementele lor;

— uniformitatea condiţiilor și procedeelor de fabricaţie.

După conţinutul lor, standardele pot fi: complete sau parţiale.

Un standard complet, care se referă la produse (fig. 8), cuprinde în general următoarele capitole: 1) generalităţi; 2) condiţii tehnice; 3) condiţii de recepţie; 4) metode de analiză; 5) ambalaj și marcare; 6) depozitare și transport.

Sînt cazuri cînd se elaborează standarde parţiale, care conţin numai anumite capitole, cum ar fi metodele de analiză (fig. 9) (ce se pot referi la mai multe produse).

Orice standard se caracterizează printr-un număr și anul elaborării (din care se notează numai ultimele două cifre). De exemplu, standardul pentru acetonă tehnică de sinteză se notează: STAS 6366—66.

În afara numărului se mai menţionează grupa și subgrupa din care face parte standardul, de exemplu *L*-24.

În cazul cînd standardul unui produs se schimbă, i se pătrează numărul și se înlocuiește doar anul elaborării vechiului standard cu anul noului standard.

Pe lîngă STAS-uri, care au aplicabilitate generală, ministerele editează în același mod *norme interne* care sînt obligatorii numai pentru întreprinderile ministerului respectiv. Notarea lor se face la fel, cu deosebire că în loc de „STAS" se scrie *N.I.* În general, elaborarea normelor interne precede elaborarea standardelor.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

ENERGIE

Realizarea proceselor de producţie în industria chimică poate avea loc cu producere, consum sau transformări reciproce de *energie*. În general au loc pierderi de energie, care se datoresc nu numai proceselor chimice propriu-zise, ci şi altor procese, ca : sfărîmarea, clasarea, filtrarea, evaporarea, comprimarea gazelor, transportul materialelor etc.

Consumul de energie variază mult de la un proces la altul, de la un produs la altul (v. tabela 3).

Tabela 3

Consumul mediu de energie electrică în kWh/t de produs pentru cîteva produse

Produs	Consum de energie (kWh/t)
Aluminiu	18 000 — 20 000
Carbid (80%)	2 700 — 3 200
Amoniac sintetic	3 000 — 3 500
Clor	2 300 — 3 500
Acid sulfuric	60 — 100
Sulfat de amoniu	50 — 70
Azotat de amoniu	7 — 15
Superfosfat	2 — 10

A. FORME DE ENERGIE

În industria chimică, energia se consumă sub una din formele : electrică, termică, nucleară, chimică şi luminoasă.

Energia electrică se foloseşte pe scară mare, datorită transportului uşor la distanţe mari (de la centrala electrică la consumator) şi datorită

posibilităţii transformării ei cu uşurinţă în energie termică sau mecanică. Se foloseşte mai ales transformarea energiei electrice în energie mecanică care este necesară pentru realizarea operaţiilor fizice, ca: sfărîmarea, măcinarea, clasarea, amestecarea, centrifugarea şi pentru acţionarea pompelor, compresoarelor, ventilatoarelor etc. Dar energia electrică se utilizează şi direct pentru realizarea proceselor electrochimice (electroliza soluţiilor şi topiturilor), electrotermice (fabricarea carbidului, feroaliajelor etc.) şi electromagnetice. De asemenea, energia electrică este consumată în procesele legate de folosirea fenomenelor electrostatice (separarea ceţei şi prafului din gaze, cracarea şi piroliza hidrocarburilor) şi a fenomenelor electroionice (aplicate la controlul şi automatizarea producţiei chimice).

Energia termică este utilizată în industria chimică, atît în procesele fizice (încălzire, evaporare, topire, uscare, calcinare, distilare etc.) cît şi pentru încălzirea reactanţilor în procesele endoterme.

Energia nucleară, folosită pe scară tot mai mare în centralele atomoelectrice, este utilizată şi în industria chimică pentru scopuri analitice sau de control al producţiei.

Energia chimică se produce şi se consumă în procesele chimice şi procesele biochimice care fac obiectul unor industrii alimentare (drojdie, alcool, bere etc.) sau a unor industrii chimice (pentru butanol, alcool izoamilic etc.).

Energia luminoasă este folosită la realizarea unor reacţii fotochimice (sinteza acidului clorhidric, halogenarea compuşilor organici etc.) sau în fenomene fotoelectrice aplicate în controlul automat al proceselor tehnologice, în care energia luminoasă se transformă în energie electrică.

B. SURSE DE ENERGIE

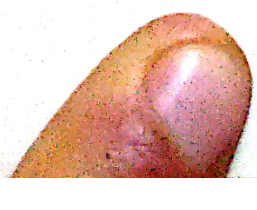
Prin *surse naturale de energie* sau resurse se înţeleg sursele de energie primară (ce se găsesc în natură), care la un anumit nivel al tehnicii pot fi exploatate pe scară industrială.

Resursele energetice se pot clasifica în resurse *energetice combustibile* din care fac parte cărbunii, petrolul, turba, lemnul, paiele etc., şi în *resurse energetice necombustibile*, cum sînt căderile de apă, vîntul energia solară, energia geotermică şi energia nucleară.

De asemenea, resursele energetice se mai clasifică în *resurse energetice epuizabile şi inepuizabile* (permanente).

Resursele energetice epuizabile sînt acele surse naturale de energie care fie că nu se mai formează în prezent, fie că se formează aşa de lent, încît regenerarea lor este neglijabilă. Astfel de surse sînt: cărbunii, petrolul, gazele naturale etc.

Resursele energetice inepuizabile, cum sînt: apele, vîntul, lemnul şi turba se regenerează pe măsura consumului. Pentru ca lemnul şi turba să constituie efectiv resurse energetice permanente este necesar ca exploatarea să se facă ţinînd seama de coeficientul lor de regenerare. Coefi-



Scanned with OKEN Scanner

cientul anual de regenerare pentru lemn este de 0,4 t combustibil convenţional[1] pe un hectar de suprafaţă forestieră.

Ţinînd seama de ritmul crescînd al necesităţilor de energie, este normal să se utilizeze cît mai mult sursele permanente de energie şi să se cruţe pe cît posibil sursele epuizabile. Acest deziderat nu a fost respectat pînă în zilele noastre, cea mai mare parte a energiiilor consumate în lume provenind din exploatarea surselor de energie epuizabile.

Energia eoliană, solară şi geotermică nu sînt încă folosite în măsură considerabilă.

Energia nucleară folosită tot mai mult în ultimii ani în centrale atomoelectrice poate fi considerată în grupa surselor inepuizabile, dat fiind cantitatea enormă de energie ce se obţine din cantităţi mici de substanţă.

După proveniența lor se disting surse de energie primare (naturale), cum sînt: cărbunii, ţiţeiul, gazele naturale, lemnul, paiele, energia hidraulică etc., precum şi surse de energie transformate, secundare, ca: energia electrică, cocsul, benzina, gazul de furnal etc., care se obţin prin transformarea celor naturale. Ţara noastră dispune de aproape toate felurile de surse de energie cunoscute.

Producţia de energie primară din ţara noastră a scăzut mult în anii de după al doilea război mondial, ajungînd în 1948 la 12 416 000 t.c.c. Producţia din 1938 de 16 338 000 t.c.c. a fost atinsă şi depăşită în anul 1951. În anii următori, ea creşte în medie cu 8% pe an. Creşterea mediei anuale a fost mai mare decît în alte ţări.

Structura producţiei de energie primară a suferit schimbări sistematice: a crescut ponderea combustibililor inferiori, a gazelor naturale (de joasă presiune) şi a energiei hidraulice. În acelaşi timp, ponderea ţiţeiului a scăzut, ţiţeiul fiind dirijat spre o valorificare superioară prin chimizare; a scăzut mult de asemenea ponderea lemnelor de foc, lemnul fiind valorificat superior în construcţie, ca materie primă în fabricile de mobilă, de celuloză etc.

În tabela 4 se poate urmări evoluţia ponderii diferiţilor combustibili la producţia de energie termoelectrică.

Tabela 4

Structura producţiei de energie electrică după felul combustibilului consumat

Anul	Energie produsă în procente faţă de total			
	1955	1960	1965	1969
Total energie termoelectrică, din care produsă cu:	100,0	100,0	100,0	100,0
— cărbuni inferiori	13,2	18,7	16,0	23,8
— cărbuni superiori	6,3	3,7	3,6	2,7
— motorină	11,8	7,9	3,7	0,8
— păcură	23,9	5,2	1,8	2,0
— gaze naturale	41,7	63,6	74,2	69,2

[1] Combustibilul convenţional este un combustibil teoretic, cu o putere calorifică de 7 000 kcal/kg. Această noţiune s-a introdus în practica economică pentru a uşura compararea, respectiv însumarea puterii calorifice a diferiţilor combustibili.

Resursele de purtători de energie primară a căror producție marchează o creștere vertiginoasă, alături de bogatele resurse de materii prime pentru industria chimică, alcătuiesc condițiile deosebit de favorabile ale dezvoltării unei puternice industrii chimice în țara noastră.

C. UTILIZAREA RAȚIONALĂ A ENERGIEI

În procesele tehnologice în care se consumă cantități mari de energie, pierderile de energie influențează mult valoarea indicatorilor tehnico-economici ai proceselor respective. Aprecierea folosirii economice a energiei se poate face cu ajutorul indicatorului *coeficientul folosirii energiei*, care este raportul dintre cantitatea de energie teoretic necesară pentru obținerea unității de produs și cantitatea de energie practic consumată. În multe industrii acești coeficienți sînt scăzuți, ceea ce arată o utilizare neeconomică a energiei.

Forma sub care se pierde cea mai mare cantitate de energie este energia termică. Caracteristica energetică a proceselor tehnologice (cu consum de căldură) este randamentul termic (η_t), dat de raportul dintre căldura utilizată (Q_u) și căldura consumată (Q_c).

$$\eta_t = \frac{Q_u}{Q_c}.$$

Căldura consumată este suma dintre căldura furnizată, de exemplu. de către combustibil (Q_{cc}) și căldura rezultată din reacțiile exoterme (Q_{ex}) Randamentul va fi dat deci de raportul:

$$\eta_t = \frac{Q_u}{Q_{cc} + Q_{ex}}.$$

Randamentul termic este cu atît mai mare, cu cît căldura utilizată se apropie mai mult de valoarea $Q_{cc} + Q_{cx}$ și cu cît pierderile de căldură sînt mai mici. Căldura se pierde o dată cu îndepărtarea din vasele de reacție a produselor, cu gazele (arse) eliminate și în mediul înconjurător. De exemplu, în cuptoarele pentru arderea pietrei de var, căldura rezultată la arderea combustibilului este consumată pentru evaporarea umidității, pentru descompunerea calcarului; pierdută în gazele îndepărtate; pierdută în varul descărcat și pierdută în mediul înconjurător prin pereții cuptorului. Căldura consumată util este numai aceea pentru descompunerea calcarului. Randamentul în acest caz este de 64—65%. Căldura pierdută în gaze este de 18—20%, în var 2—5% și în mediul înconjurător 5—6%.

Scanned with OKEN Scanner

O parte din căldura neconsumată în procesul tehnologic poate fi recuperată cu condiția ca:

— procesul tehnologic să fie continuu;

— să existe un nivel de temperatură destul de ridicat;

— o concentrație cantitativă a pierderilor de căldură.

Recuperarea de căldură se poate realiza folosind recuperatoare de căldură și regeneratoare de căldură.

Recuperatoarele de căldură sînt schimbătoare de căldură, în care transferul de căldură se face prin pereții care despart mediul încălzitor de mediul încălzit.

Schimbul de căldură se face în trei moduri și în funcție de aceste moduri există trei tipuri de recuperatoare: *1* — recuperatoare în echicurent, în care mediul încălzitor (fluid) circulă în același sens cu mediul încălzit; *2* — recuperatoare în contracurent, în care mediul încălzitor circulă în sens invers cu mediul încălzit; *3* — recuperatoare în curenți încrucișați, în care mediul încălzitor circulă perpendicular pe direcția de circulație a mediului încălzit (fig. 10).

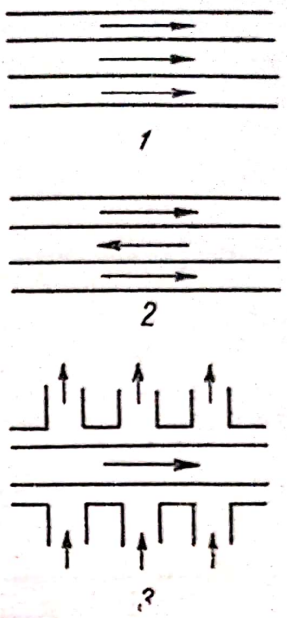


Fig. 10. Circulația fluidelor în recuperatoarele de căldură.

Pentru gazele arse cu temperaturi pînă la 500 °C se folosesc recuperatoare din oțel-carbon sau din fontă, pentru cele cu temperaturi pînă la 900 °C, recuperatoare din oțeluri aliate, iar pînă la 1 400 °C recuperatoare din materiale ceramice (șamotă, carborund).

Un recuperator metalic este alcătuit (fig. 11) dintr-un fascicul de țevi *1*, așezat într-o cameră izolată termic *2*. Mediul încălzitor *A* (circulă, de exemplu) în contra curent cu mediul încălzit *B*. Acest recuperator se numește multitubular. Se construiesc recuperatoare și sub formă de serpentină într-un vas sau sub formă de tuburi concentrice.

Foarte adesea căldura produselor de reacție sau a gazelor care se elimin (gazelor arse) se recuperează prin preîncălzirea reactanților care intră în vasul de reacție. În figura 12 este reprezentată schema de principiu a unei astfel de instalații. Reactanții intră în recuperatorul de căldură *1*, de exemplu, un schimbător de căldură tubular,

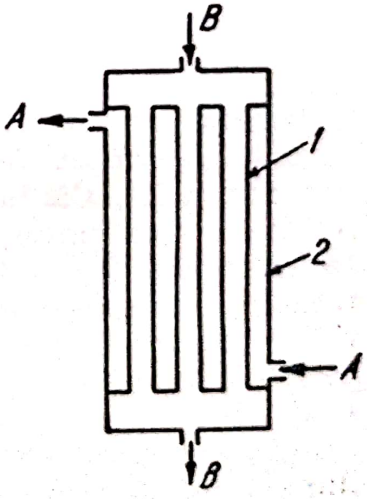


Fig. 11. Recuperator de căldură multitubular.

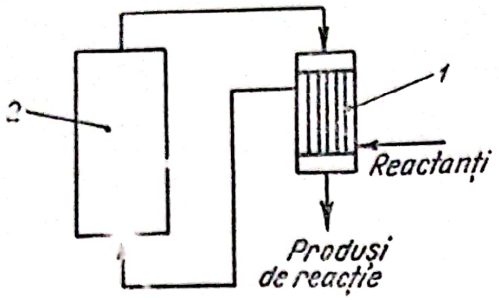


Fig. 12 Recuperarea căldurii de reacție.

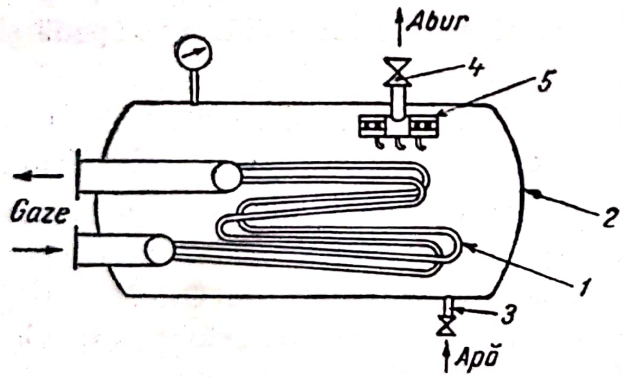


Fig. 13 Recuperarea căldurii în cazane de abur.

în care se preîncălzesc pe seama căldurii produselor fierbinți ce ies din reactorul *2*, după care intră în reactor.

Uneori, căldura produselor reacțiilor exoterme se recuperează sub formă de abur, în cazane de abur recuperatoare de tipul celui reprezentat în figura 13. Gazele fierbinți circulă prin țevile *1*, plasate în interiorul cazanului *2*. Între țevi se găsește apă, care se aduce prin conducta *3*. Aburul care se formează trece prin separatorul de umiditate (colector-uscător de abur) *5* și iese din cazan prin ventilul *4*. Aburul rezultat poate fi folosit în alte secții ale fabricii (sau combinatului) în procese de uscare, vaporizare, distilare etc.

Regeneratoarele de căldură (numite greșit astfel) sînt *schimbătoare* (recuperatoare) *de căldură*, care funcționează în două perioade alternative :

— In perioada de încălzire, un grilaj de cărămidă refractară preia căldura de la gazele calde care trec ;

— în perioada de răcire se trece aer sau gaze reci (pentru preîncălzire), care preiau căldura de la materialul refractar. Urmează din nou perioada de încălzire (v. fig. 187 și 194). Pentru realizarea unui proces continuu sînt necesare cel puțin două regeneratoare.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

APA ÎN INDUSTRIE

Pe lîngă materii prime şi energie, majoritatea industriilor folosesc şi *apa* în diverse scopuri ; ca mijloc de răcire, în procesele de dizolvare, cristalizare, purificare, în cazanele cu abur, ca agent de încălzire şi chiar ca materie primă.

În afară de aceste întrebuinţări, apa se mai foloseşte în alimentaţie, ca apă de băut. Din punctul de vedere al utilizării, apele se pot clasifica în două mari grupe : ape industriale şi ape potabile (alimentare).

Apa este cea mai răspîndită substanţă din natură acoperind 4/5 din suprafaţa globului pămîntesc.

În natură apa este răspîndită în toate cele trei stări de agregare (vapori în atmosferă, lichidă în rîuri, lacuri, mări şi în stare solidă în zăpadă şi gheaţă).

În scoarţa pămîntului se găseşte apa de infiltraţie şi mari cantităţi de apă legată în diferite minerale, apă de constituţie sau apă de cristalizare.

Apa naturală sau apa brută, în starea în care se ia dintr-o sursă oarecare, nu este niciodată pură. Chiar apa de ploaie sau chiar aceea provenită din topirea zăpezii se impurifică din atmosferă cu O_2, N_2, NH_3, CO_2, oxizi de azot, H_2S, SO_2 şi SO_3, pulberi şi unele substanţe organice etc.

Apele rîurilor dizolvă diferite săruri, a căror natură depinde de constituţia straturilor pe care le întîlnesc ; apa care pătrunde în scoarţă descompune silicaţii complecşi (dizolvînd o parte din acidul silicic sub formă coloidală sau ca silicat de sodiu sau potasiu), dizolvă carbonaţii sub formă de bicarbonaţi, dacă este încărcată cu CO_2 din atmosferă, precum şi sulfaţii de Ca şi Mg, formînd apele dure, care pentru a putea fi folosite în cazanele cu abur trebuie purificate şi dedurizate.

Apa mărilor conţine 2—3,5% săruri dizolvate (NaCl, KCl, $MgCl_2$, ioni de brom, iod, calciu, fier etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Apele curgătoare în drumul lor pot suferi un proces de autoepurare, purificîndu-se atît de suspensiile organice cît şi parţial de substanţele dizolvate. Acest proces are loc ca urmare a sedimentării, insolubilizării unor substanţe minerale sau a mineralizării şi oxidării substanţelor organice.

După compoziţia chimică a sărurilor care predomină în reziduul de la evaporare, apele naturale pot fi:

— ape calcaroase, care conţin săruri de calciu;
— ape feruginoase, care conţin suspensii de $Fe(OH)_2$ şi $Fe(HCO_3)_2$;
— ape alcaline, care conţin bicarbonaţi alcalini şi alcalino-pămîntoşi;
— ape selenitoase, care conţin sulfaţi de calciu şi magneziu.

A. DURITATEA APEI

Cantitatea totală de săruri de calciu şi de magneziu, exprimată în mg oxid de calciu, conţinută într-un litru de apă reprezintă *duritatea apei*. Exprimarea durităţii se face în grade de duritate. Un grad de duritate corespunde la 10 mg CaO/l apă.

Duritatea poate fi *temporară*, cînd este dată de conţinutul de săruri de calciu şi magneziu sub formă de bicarbonat, pe care îl posedă apa. Această duritate se numeşte temporară, deoarece poate fi înlăturată prin fierberea apei; astfel, bicarbonatul de calciu se descompune cu formarea $CaCO_3$ insolubil, care se poate îndepărta.

Duritatea poate fi *permanentă*, cînd este dată de conţinutul de săruri de calciu şi magneziu a acizilor tari (H_2SO_4, HCl) pe care-l posedă apa.

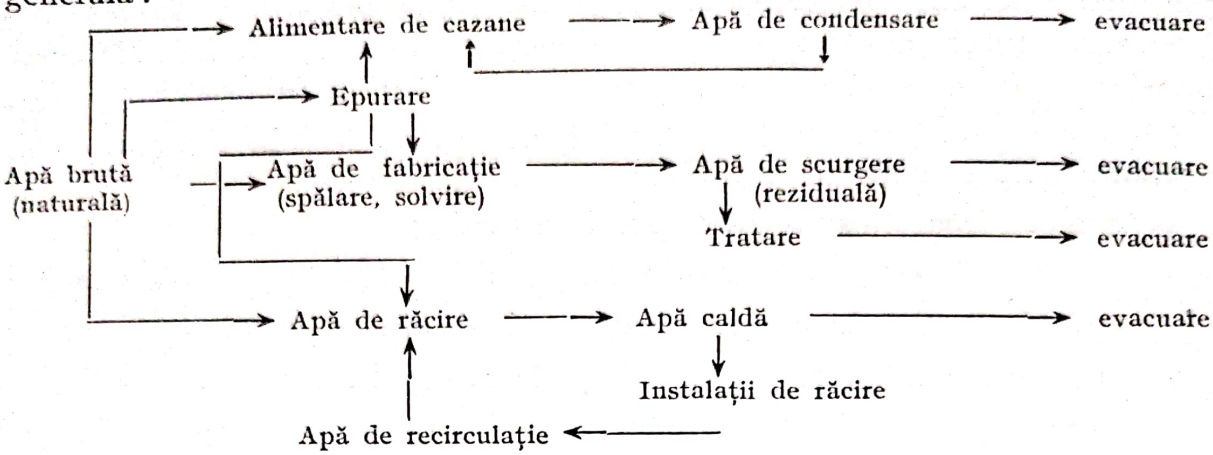
Prin însumarea durităţii temporare şi permanente se obţine *duritatea totală* a apei.

După valoarea durităţii exprimate în CaO, apele industriale se clasifică astfel:

— ape foarte moi < 5 grd
— ape moi $5 - 10$ grd
— ape mijlocii $10-20$ grd
— ape dure $20-30$ grd
— ape foarte dure > 30 grd

Scanned with OKEN Scanner

Folosirea apei în industrie poate fi reprezentată în următoarea schemă generală :



Alimentarea cu apă trebuie să ţină seama de necesităţile industriei respective din punctele de vedere ale calităţii şi cantităţii, de eventuala extindere a instalaţiilor şi de interesele celorlalţi consumatori din aceeaşi sursă.

Alimentarea cu apă se face în circuit deschis, adică cu pierdere, sau în circuit închis, cu recuperare şi recirculaţie.

În sistemul de alimentare în *circuit deschis*, o cantitate oarecare de apă este întrebuinţată pentru o sigură trecere în procesul tehnologic, iar în sistemele de alimentare în *circuit închis*, apa întrebuinţată e din nou trimisă în circuit (apă de recirculaţie), după ce a fost recondiţionată calitativ şi termic (prin răcire, decantare, filtrare etc.) şi după ce în sistem a fost introdusă apă proaspătă (de adaos) pentru completarea pierderilor.

Adoptarea sistemului de alimentare depinde de disponibilul de apă proaspătă, de temperatura necesară, de volumul total de apă întrebuinţată, de calitatea apei proaspete, de calitatea apei tratate şi de rentabilitate.

Calităţile cerute apei industriale depind de tipul şi parametrii procesului tehnologic în care se întrebuinţează şi de aparatura în care se produc procesele respective ; ele se stabilesc pentru fiecare caz în parte.

Astfel, în spălătorii interesează o apă cu o cantitate cît mai mică de ioni de Ca^{++} şi Mg^{++}, care dau duritatea şi precipită săpunul mărind consumul de săpun.

În vopsitorii deranjează prezenţa fierului, aluminiului şi manganului care schimbă nuanţa culorilor.

În fabricile de zahăr, prezenţa $CaSO_4$ în apă provoacă precipitarea zaharatului de calciu, iar prezenţa NaCl împiedică cristalizarea zahărului din soluţie.

În instalaţiile de flotaţie nu sînt admişi hidroxizii coloidali ai fierului şi ionii de cupru, iar duritatea apei trebuie să fie de maximum 8 grade.

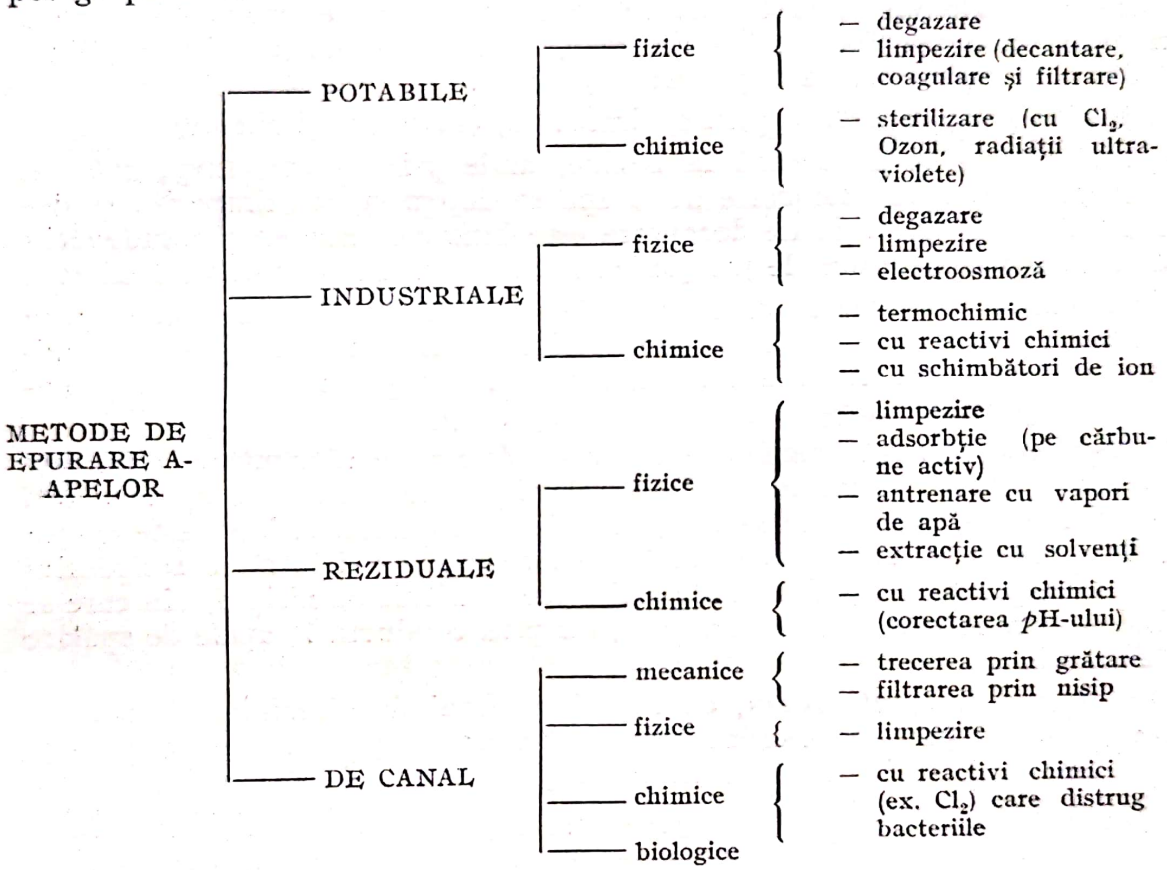
Oriunde ar fi întrebuinţată, apa trebuie să conţină cît mai puţine suspensii şi să nu fie corosivă.

În cazanele de aburi, în urma vaporizării apei se obţin soluţii concentrate de săruri, din care acestea se depun sub formă de crustă pe pereţii cazanelor. Crusta formează un strat izolator, care împiedică transmiterea

căldurii din cuptor în interiorul ţevilor, provocînd scăderea randamentului de utilizare a combustibilului. În afară de aceasta, prin desprinderea parţială a crustei se produc supraîncălziri locale, care pot duce la explozii.

Deoarece apele naturale nu posedă calităţile cerute apelor potabile sau apelor industriale, se impune epurarea sau tratarea lor.

Metodele de epurare folosite depind de destinaţiile apei, de calitatea lor iniţială, de debit şi de unele considerente tehnico-economice. Ele se pot grupa în schema:



B. METODE DE EPURARE A APELOR

1. EPURAREA APELOR POTABILE

Epurarea apelor potabile are ca scop îndepărtarea componenţilor minerali sau organici şi a eventualelor microorganisme din apa brută, pentru a corespunde condiţiilor fizice şi chimice, bacteriologice şi organoleptice cerute apei de băut.

Pentru apele subterane, care în general sînt limpezi, însă au un conţinut bogat de substanţe minerale (dizolvate) este necesară numai corec-

tarea conţinutului în aceste substanţe. Pentru apele de suprafaţă, care în general conţin materiale în suspensie, este necesară limpezirea în decantoare şi în filtre, iar din cauza conţinutului mare de bacterii, sterilizarea.

Pentru tratarea apelor potabile se efectuează întîi operaţii de *degazare* (dezacidizarea sau eliminarea bioxidului de carbon, desulfurizarea sau eliminarea hidrogenului sulfurat şi dezoxigenarea) în aparate speciale, numite degazoare (fig. 14).

În aceste aparate, apa circulă în contracurent cu aburul de încălzire. În urma încălzirii apei se degajă gaze, care (împreună cu mici cantităţi de abur) se evacuează pe la partea superioară.

Limpezirea se realizează prin sedimentare, coagulare şi filtrare.

Sedimentarea se efectuează în bazine, unde prin şedere, suspensiile cu o greutate specifică mai mare decît apa se depun şi apa limpezită se decantează. Dacă operaţia de decantare este bine condusă, se pot îndepărta din apă suspensiile minerale şi organice cu dimensiuni mai mari de 1 micron.

Particulele coloidale rămase în apele decantate pot fi coagulate prin tratarea cu substanţe, care produc precipitate floconoase. Aceste precipitate antrenează în căderea lor particulele în suspensie, reducînd şi numărul de germeni patogeni conţinuţi în apă.

Coagularea se poate realiza chiar în conducta de alimentare, cînd este necesar în circuit un filtru, sau în instalaţii pentru tratament cu floculanţi (fig. 15). În această instalaţie, apa, venind prin conducta *1*, întîlneşte soluţia de floculant primită de dozatorul *3* din rezervorul *2* şi intră în recipientul *4*, unde se produce flocularea. De aici trece în filtrul cu nisip *5*, din care se elimină prin conducta *6* apa limpede, iar prin conducta *7*, apele de spălare a filtrului.

Ca floculanţi se utilizează, de regulă, sulfatul de aluminiu, alaunul de sodiu, sulfatul feric sau clorura ferică, şi în cazuri speciale, permanganatul de sodiu sau potasiu, fosfatul de sodiu şi fosfatul acid de calciu.

Sulfatul de aluminiu, de exemplu, în prezenţa bicarbonaţilor de calciu şi de magneziu din apă dă un precipitat floconos de hidroxid de aluminiu, ale cărui particule încărcate pozitiv, neutralizează pe cele încărcate negativ, provocînd coagularea lor.

$$Al_2(SO_4)_3 + 3Ca(HCO_3)_2 =$$

$$= Al_2(CO_3)_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O + 3CO_2$$

$$Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2.$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 3CaCO_3 + nH_2O =$$

$$= 2Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 3CO_2 + (n-3)H_2O$$

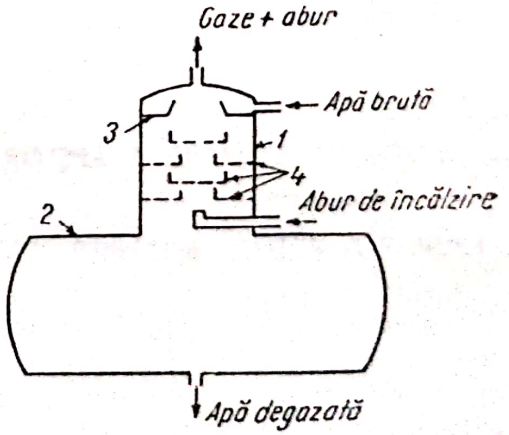


Fig. 14. Degazor:
1 — corpul degazorului; *2* — rezervor de apă degazată; *3* — distribuitor de apă; *4* — talere perforate.

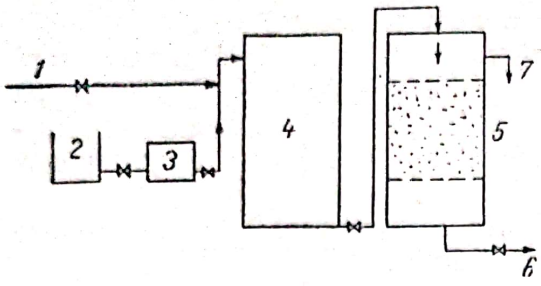


Fig. 15. Schema unei instalaţii de coagulare.

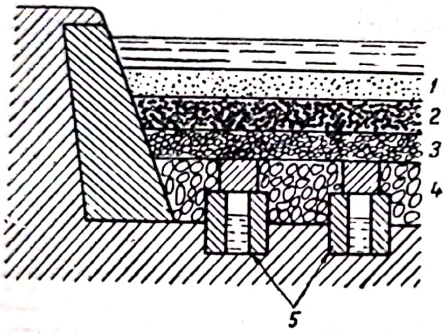


Fig. 16. Filtru de nisip pentru purificarea apei.

Cînd apa nu conţine alcalinitatea necesară (bicarbonaţii metalelor alcalino-teroase), se adaugă pentru precipitarea hidroxidului de aluminiu, hidroxid de sodiu sau lapte de var.

Clorura ferică şi sulfatul feric dau în prezenţa sărurilor alcaline şi alcalino-teroase, în ape cu un *p*H mai scăzut (8,2—8,5), precipitate floconoase de hidroxid feric.

$$2FeCl_3 + 3Ca(HCO_3)_2 =$$

$$= 3CaCl_2 + 2Fe(OH)_3 + 6CO_2$$

Un coagulant bun şi cu efect sterilizant se obţine prin tratarea sulfatului feros (8 părţi) cu clor gazos (1 parte), cînd rezultă o soluţie de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot FeCl_3 \cdot 7H_2O$.

Particulele fine aflate în suspensie în apă, care nu au putut fi îndepărtate prin decantare sau coagulare, se pot îndepărta prin filtrare. Uneori. filtrarea este prima operaţie de tratare a apelor tulburi.

Filtrarea se realizează prin materiale poroase granulare, de obicei prin nisip.

La trecerea prin nisip, apa încărcată cu suspensii se limpezeşte, datorită, în cea mai mare măsură, fenomenului de adsorbţie (particulele în suspensie fixîndu-se pe suprafaţa granulelor de nisip) şi, într-o mai mică măsură, reţinerii particulelor (efectului de sită) în spaţiile dintre granulele materialului filtrant, cînd acestea sînt mai mici decît dimensiunile particulelor din apă. Substanţele microscopice, cum sînt bacteriile (0,5... 5 μ), substanţele în stare coloidală (5...200 mμ) şi chiar unele substanţe în soluţie (sub 5 mμ) se reţin, prin filtrare în stratul constituit din nisip.

Filtrele de nisip ce se folosesc la filtrarea apelor potabile pentru marile oraşe constau din bazine de beton armat de 60 × 30 m, umplute cu mai multe straturi de nisip şi pietriş (fig. 16). Primul strat *1* este format din nisip fin: urmează apoi încă două straturi *2*, *3* din nisip cu granulaţie mai mare şi nu al patrulea strat *4* din piatră sfărîmată. Apa străbate aceste straturi de sus în jos şi se scurge din filtru prin canalele colectoare *5*.

După debitele de filtrare, filtrele sînt de două tipuri: filtre lente şi filtre rapide.

Filtrele lente se caracterizează prin formarea unui strat, a unei membrane biologice, la suprafaţă, care sterilizează apa. În acest caz nu este necesară limpezirea anterioară cu coagulanţi.

Scanned with OKEN Scanner

În *filtrele rapide* se utilizează un nisip de dimensiuni mari, din care cauză este necesară limpezirea prealabilă a apei cu coagulanți.

Cînd filtrul se epuizează se trece la curățirea lui, prin înlăturarea unui strat de nisip de 10—30 cm, sau la spălarea cu apă filtrată (2—3 m^3 apă pentru 1 m^2 de suprafață filtrantă introdusă de jos în sus. Pentru a nu se întrerupe filtrarea în timpul spălării se construiesc filtre duble, care funcționează alternativ.

Pentru eliminarea microbilor patogeni din apele potabile se efectuează *sterilizarea* lor, cu ajutorul unor reactivi chimici oxidanți (hipoclorit de sodiu, clor, ozon, permanganat de potasiu sau de calciu) sau cu ajutorul radiațiilor ultraviolete.

Una dintre primele metode de sterilizare a folosit hipocloritul de sodiu, care pune în libertate 1—3 mg clor activ la litrul de apă.

Astfel se utilizează frecvent sterilizarea cu ajutorul clorului liber, care este mai economică. După această metodă se introduce clor în conducta de apă potabilă, în proporție de 0,1—0,2 mg la litrul de apă.

Metoda de sterilizare cu ozon a fost abandonată datorită prețului de cost ridicat al ozonului.

În cazul cînd lipsesc instalațiile speciale, de exemplu pentru trupele în campanie, se folosește pentru sterilizare permanganatul de potasiu sau de calciu.

Pe scară foarte restrînsă se folosește iradierea cu radiații ultraviolete, care au o acțiune de distrugere a microbilor patogeni foarte puternică.

2. EPURAREA APELOR INDUSTRIALE

Procesul are ca scop îmbunătățirea calității apelor de diferite proveniențe, pentru a corespunde anumitor întrebuințări. Epurarea acestor ape se realizează după scheme tehnologice complexe, în care se pot utiliza procedee fizice sau chimice, în funcție de scopul urmărit, de sursa de apă brută, de condițiile economice, de prelucrare.

În afara operațiilor care se aplică și apelor potabile, apelor industriale li se aplică (mai ales celor folosite în generatoarele de aburi) și o *demineralizare.*

Demineralizarea apei constă în îndepărtarea sărurilor dizolvate în apele industriale și se realizează prin procedeele electroosmotice, termochimice și chimice. În cazul particular al îndepărtării sărurilor care dau duritate apei, operația se numește dedurizare.

a. Procedeul prin electroosmoză

Pentru demineralizarea prin *electroosmoză* se folosesc celule (fig. 17) separate în trei compartimente *1*, *2*, *3*, prin diafragme impermeabile pentru apă *4*. În compartimentul *2* se introduce apă brută, iar în comparti-

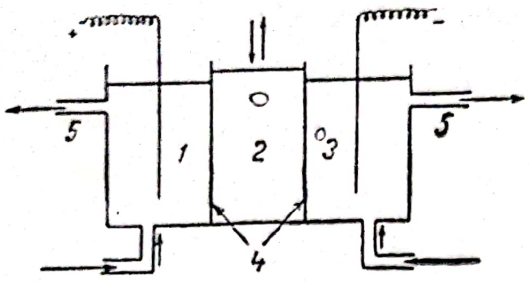


Fig. 17. Schema unei celule pentru demineralizare prin electroosmoză.

mentele *1* şi *3* se montează electrozii (anodul şi catodul). Sub acţiunea cîmpului electric creat de electrozi, anionii şi cationii din apa brută migrează în compartimentele *1* şi *3*, formînd o apă acidă, respectiv alcalină, care deversează prin preaplinurile *5*. După un anumit timp, duritatea apei din compartimentul *2*, redusă la cîteva grade, rămîne constantă. Pentru reducerea acestei durităţi, apa este trecută printr-o a doua, a treia şi chiar a patra celulă, supuse la tensiuni de curent crescînde (din cauza reducerii treptate a conţinutului de electroliţi).

Apa anodică, care este acidă, se evacuează de obicei la canal, iar cea catodică, alcalină [care conţine NaOH şi $Ca(OH)_2$], poate fi folosită pentru epurarea chimică parţială a apei brute. Utilizarea apei alcaline reduce preţul de cost al apei demineralizate sub cel al apei distilate.

b. Procedeul termochimic

Acest procedeu constă în tratarea apei cu cantitatea necesară de var şi sodă, urmată de încălzirea apei la 75—85 °C. Precipitatele formate se îndepărtează prin filtrare. Acest procedeu se aplică mai ales apelor destinate generatoarelor de abur.

c. Procedee chimice

Procedeele chimice de demineralizare, numite şi procedee de epurare chimică, se pot împărţi în procedee care folosesc reactivi (sodă, var, fosfaţi etc.) şi procedee care folosesc schimbători de ioni (permutiţi, zeoliţi, schimbători de ioni organici).

1) **Procedeul var-sodă** foloseşte $Ca(OH)_2$, care precipită bicarbonaţii înlăturînd duritatea temporară, neutralizînd totodată CO_2 şi Na_2CO_3, care precipită sărurile ce formează duritatea permanentă. Au loc următoarele reacţii caracteristice:

$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow MgCO_3 + CaCO_3 + 2H_2O$$

$CaCO_3$, precipitînd, poate fi îndepărtat.
$MgCO_3$ solubil, reacţionează mai departe trecînd în $Mg(OH)_2$

$$MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + Mg(OH)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

restul sărurilor de calciu şi magneziu reacţionează astfel:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$MgSO_4 + Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$CO_2 + H_2O + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$

Din examinarea reacţiilor se constată că la un mol de $Ca(HCO_3)_2$ se consumă un mol de $Ca(OH)_2$, în timp ce la un mol de $Mg(HCO_3)_2$ se consumă doi moli de $Ca(OH)_2$. Sărurile de magneziu care dau duritatea permanentă ($MgCl_2$, $MgSO_4$) consumă atît var cît şi sodă, în timp ce sărurile de calciu ($CaSO_4$) consumă numai sodă. Aceasta înseamnă că eliminarea sărurilor de magneziu este mai costisitoare decît a celor de calciu.

Înainte de tratare, apa este analizată pentru a cunoaşte cantitatea de var şi sodă necesară purificării.

Prin încălzirea apei de purificat se accelerează reacţiile, este favorizată depunerea nămolului şi se produce descompunerea parţială a bicarbonaţilor.

Epurarea apei cu var şi sodă se realizează în instalaţii ca cea reprezentată în figura 18.

Apa brută intră prin conducta *1*, de unde este distribuită prin tuburile *2*, *2'*, *2''*, cu debite reglate automat cu dispozitive de flotare. Apa care intră prin tubul *2* dizolvă Na_2CO_3, iar cea care intră prin *2''* dizolvă $Ca(OH)_2$, formînd laptele de var.

Prin *2'* intră cantitatea cea mai mare de apă pentru purificare.

Laptele de var trece din dozatorul *3* în vasul de limpezire *5*, de unde intră în epurator pe la partea superioară, întîlnind aici apa brută ce vine prin tubul *2'*. Are loc precipitarea carbonaţilor. Suspensia trece prin conducta *6*, în partea de jos a epuratorului, unde întîlneşte soluţia de Na_2CO_3 ce vine din dozatorul *4*. Are loc completarea dedurizării, nămolul se depune, iar apa purificată trece prin filtru *7* şi se evacuează prin conducta *8*.

Pentru purificarea mai avansată, după aplicarea metodei var-sodă se mai aplică apei un tratament, care constă în:

— adăugarea unui mic exces de Na_2CO_3 (circa 0,07 g/l), care micşorează solubilitatea carbonaţilor de calciu şi magneziu:

— o nouă purificare cu fosfat trisodic, cînd se formează un precipitat de fosfat tricalcic, mai puţin solubil şi mai uşor de decantat decît carbonatul de calciu;

$$3CaCO_3 + 2Na_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2CO_3$$

— adăugarea aluminatului de bariu pentru precipitarea aluminatului de calciu.

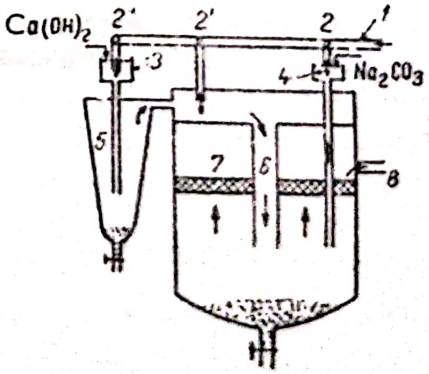


Fig. 18. Instalaţie pentru epurarea apei cu var şi sodă.

Scanned with OKEN Scanner

Apa epurată cu var şi sodă prezintă un grad variabil de corosivitate, care depinde de cantităţile de Na_2SO_4 şi NaCl, formate în reacţia de precipitare.

2) **Procedeul cu schimbători de ioni** este procedeul cel mai simplu şi mai eficient.

Epurarea chimică este mai puţin costisitoare, dar prezintă dezavantajul unei scheme tehnologice mai complexe, instalaţii voluminoase şi complicate, controlul permanent al apei brute şi epurate pentru a stabili cantitatea de reactivi necesară. Aceste dezavantaje dispar la aplicarea procedeelor de epurare cu ajutorul schimbătorilor de ioni.

Fenomenul schimbului dintre ionii soluţiei unui electrolit ce trece peste o anumită substanţă solidă, insolubilă şi ionii acestei substanţe a fost pus în evidenţă de către geologi şi agronomi cu peste 100 de ani în urmă*.

Schimbătorii de ioni din sol sînt fie de natură organică (acizi humici sau humaţi), fie de natură anorganică (alumosilicaţi).

După materialele folosite se deosebesc două grupe de procedee:

— *Procedee cu permutiţi* (obţinuţi pe cale de sinteză sau zeoliţi naturali). Permutitul este un alumo-silicat de sodiu hidratat, care corespunde formulei generale $Na_2O \cdot R_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$, unde R_2O_3 este Al_2O_3 sau Fe_2O_3, $n = 5$ şi x reprezintă cantităţi variabile de apă. El reţine ionii de calciu şi magneziu din soluţie şi cedează ionii de Na.

$$Na_2(P) + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Ca(P) + 2NaHCO_3$$
$$Na_2(P) + CaCl_2 \rightarrow Ca(P) + 2NaCl$$
$$Na_2(P) + Mg(HCO_3)_2 \rightarrow Mg(P) + 2NaHCO_3$$
$$Na_2(P) + MgCl_2 \rightarrow Mg(P) + 2\,NaCl$$
$$Na_2(P) + CaSO_4 \rightarrow Ca(P) + Na_2SO_4$$

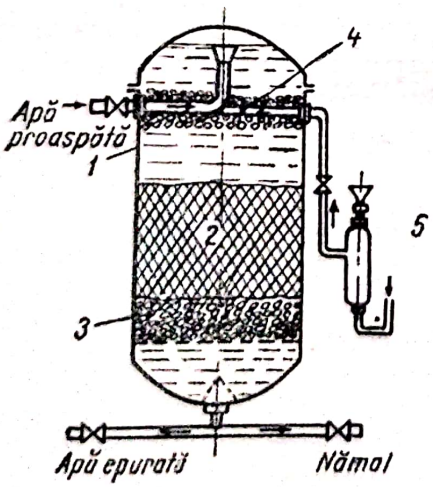


Fig. 19. Epurator de apă cu permutit.

După completa epuizare, permutitul se regenerează cu o soluţie saturată de NaCl.

$$Ca(P) + 2NaCl(exces) \rightarrow Na_2(P) + CaCl_2$$

Epurarea cu permutiţi se realizează în epuratoare (fig. 19), constituite dintr-un vas cilindric *1*, în care se găseşte un strat de permutit *2* deasupra unui strat de nisip cuarţos *3*, peste care trece apa proaspătă după ce a traversat un strat de carbonat de calciu *4* (pentru extragerea bioxidului de carbon). După epuizare se regenerează permutitul cu o soluţie de clorură de sodiu, preparată în dozatorul *5*.

* Mircea, Iovu. *Chimizarea agriculturii*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1964, p. 64—68.

Acest procedeu prezintă avantajul că poate funcționa fără o reglare specială, chiar dacă duritatea apei variază de la o zi la alta.

Dintre zeoliții naturali cel mai utilizat este *glauconitul*, care are drept cation de schimb potasiul.

— *Procedee cu schimbători de ioni de natură organică.* Acești schimbători de ioni, obținuți pe cale sintetică, se împart în *cationiți* și *anioniți*.

Cationiți sînt rășini sintetice de tipul fenol-formaldehidă sau polistirenice sulfonate.

Schimbul are loc între hidrogenul activ al grupării sulfonice și cationul sărurilor din apă după reacțiile :

$$Ca(HCO_3)_2 + 2HSO_3R \rightarrow Ca(SO_3R)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\,HSO_3R \rightarrow Mg(SO_3R)_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Sulfații și clorurile dau reacțiile :

$$CaSO_4 + 2HSO_3R \rightarrow Ca(SO_3R)_2 + H_2SO_4$$

$$NaCl + HSO_3R \rightarrow NaSO_3R + HCl$$

Rezultă acizi liberi care acidulează apa. Regenerarea în acest caz se face cu acid sulfuric.

$$Ca(SO_3\,R)_2 + H_2SO_4 \text{ (exces)} \rightarrow 2HSO_3R + CaSO_4$$

$$2NaSO_3R + H_2SO_4 \rightarrow 2HSO_3R + Na_2SO_4$$

Regenerarea poate fi făcută și cu NaCl, cînd se obține sarea de sodiu a schimbătorului, care funcționează mai departe ca permutiții.

Puterea de schimb a cationiților este foarte mare. Cu ajutorul lor se poate micșora duritatea apei de la 35 la 0°.

Apa acidă rezultată este apoi neutralizată în prezența anioniților, care se obțin prin policondensarea aminelor cu aldehidă formică.

Reacția de neutralizare care are loc este următoarea :

$$R'_2NR'' + HCl \rightarrow R'_2N(HCl)R''$$

unde $R' = H$.

Regenerarea anioniților se face prin spălare cu o soluție de Na_2CO_3

$$2R'_2N(HCl)R'' + Na_2CO_3 \text{ (exces)} \rightarrow R'_2NR'' + 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

Aplicînd aceste procedee apa este complet deionizată.

3. EPURAREA APELOR REZIDUALE

Purificarea apelor prin dedurizare se aplică apelor naturale, dar adesea este necesară *purificarea apelor reziduale*, al căror conținut de impurități este de obicei mult mai variat decît al apelor naturale. Astfel, apele

reziduale pot să conţină acizi sau baze libere şi substanţe toxice, care pot coroda instalaţiile de canalizare, în special pe cele construite din oţel sau beton, sau sînt dăunătoare florei şi faunei. De aceea este necesar să se reducă la minimum conţinutul în substanţe toxice chiar în cursul procesului de fabricaţie şi să se reintroducă apa în circuitul tehnologic. Pe această cale se rezolvă simultan atît problemele economice cît şi cele de igienă.

Procedeul cel mai simplu de epurare a apelor reziduale constă în decantarea directă sau cu ajutorul coagulanţilor, urmată sau nu de filtrare. Dar aceste operaţii nu sînt suficiente de obicei pentru îndepărtarea tuturor substanţelor nocive. Aşa, de exemplu, apele reziduale provenite din unele industrii chimice organice care conţin nitrobenzen şi trinitrotoluen trebuie epurate pin trecere peste filtre cu cărbune activ.

Prin epurarea apelor provenite din fabricile de produse chimice anorganice se caută să se separe suspensiile (care eventual pot fi valorificate) şi să se neutralizeze apele decantate înainte de a fi eveacuate în rîuri. Sărurile toxice solubile, precum şi sărurile care pot precipita uşor în condiţiile naturale ale apelor curgătoare sînt separate prin precipitare.

În fabricile producătoare de acizi rezultă ape reziduale acide, care înainte de evacuare (la canal sau în rîuri) trebuie neutralizate. Sînt considerate necorespunzătoare pentru evacuare apele reziduale industriale care au un pH mai mic decît 4 sau mai mare decît,11, şi amestecul de ape industriale şi menajere cu un pH mai mic decît 6,5 şi mai mare decît 9. Neutralizarea se realizează în general cu lapte de var în decantoare.

Apele reziduale acide pot fi valorificate la fabricarea îngrăşămintelor lichide cu azot, cu ajutorul schimbătorilor de ioni. Pentru aceasta, apele reziduale, după decantare, sînt trecute printr-o coloană de anioniţi slab bazici, care reţin acizii. După saturarea anionitului cu anionii respectivi urmează regenerarea lui cu o soluţie apoasă de 12—16% amoniac. Se obţin astfel soluţii care conţin 15—18% săruri de amoniu [NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3], care pot fi utilizate direct ca îngrăşăminte lichide.

4. EPURAREA APELOR DE CANAL

Se urmăreşte reducerea, pe cale mecanică, chimică sau biologică, a cantităţii de substanţe minerale sau organice conţinute în apa de canal sub formă de suspensii, în stare coloidală sau dizolvate.

Epurarea mecanică constă în îndepărtarea substanţelor solide, aflate în suspensie în apă, prin decantare sau prin filtrare pe grătare, site sau filtre cu nisip.

Epurarea chimică se realizează prin coagularea substanţelor coloidale cu ajutorul reactivilor chimici sau prin distrugerea bacteriilor cu clor.

Epurarea biologică se bazează pe capacitatea bacteriilor de a mineraliza substanţele organice conţinute în apă. Materiile organice atacate de microbi sînt transformate în produse lichide şi gazose. Foarte uşor sînt descompuse substanţele albuminoide şi hidraţii de carbon, realizîndu-se o diminuare de 40—45% faţă de totalul substanţelor organice conţinute în apele de canal. Fermentaţia celulozei durează timp îndelungat.

Epurarea biologică se realizează fie natural, prin vărsarea apelor de canal pe sol (cînd nu se utilizează pînză de apă locală pentru alimentarea cu apă potabilă), fie artificial în biofiltre, bazine pentru fermentarea nămolului etc.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V

OPERAȚII MECANICE, TERMICE ȘI DE DIFUZIE

Dacă se analizează diversele procese tehnologice din industria chimică se constată că ele sînt formate dintr-o serie de *operații* succesive, paralele sau ciclice, de natură mecanică, fizică, chimică sau combinată. La unele procese tehnologice, majoritatea operațiilor sînt de natură mecanică sau fizică, pe cînd la altele predomină procesele chimice.

Operațiile comune mai multor procese tehnologice se numesc *operații tip*. După natura lor, operațiile tip pot fi :

Operații mecanice, care nu duc la modificarea formei exterioare a materialelor (transportul și depozitarea materialelor, operații de măsură și control).

Operații fizice, care la rîndul lor se clasifică în operații :

— fără intervenția căldurii (sfărîmare, măcinare, sortare, aglomerare, amestecare, separare etc.) ;

— cu intervenția căldurii sau termice (încălzire, răcire, uscare, evaporare, distilare, sublimare, lichefiere etc.) ;

— datorită suprafețelor active (absorbție, adsorbție, cataliză, extracție, flotație etc.) ;

— cu ajutorul electricității (separarea electrostatică sau electromagnetică, încălzire prin curenți de inducție etc.).

Operații chimice sau *procese unitare* (oxidare, reducere, halogenare, sulfonare, nitrare, polimerizare etc.).

Mașinile folosite în diversele operații ale proceselor tehnologice se pot clasifica după următoarea schemă :

MAȘINI
- DE FORȚĂ
  - — generatoare
  - — motoare
- DE LUCRU
  - — de prelucrare
  - — de transport

Mașinile de forță se numesc *generatoare* pentru forma de energie pe care o cedează și se numesc *motoare* după energia pe care o primesc. De exemplu, mașină electrică care debitează energie electrică este un generator electric, pe cînd mașina care primește energie electrică și o transformă în energie mecanică este un motor electric.

Scanned with OKEN Scanner

Maşinile de lucru transformă o formă de energie oarecare în lucru mecanic şi sînt de două feluri: de prelucrare şi de transport.

Maşinile de prelucrare efectuează lucrul mecanic necesar la prelucrarea materialelor prin operaţii, ca: deformarea plastică, sfărîmarea, clasarea, separarea, amestecarea etc.

Maşinile de transport servesc la deplasarea în spaţiu a materialelor.

Corpurile de maşini care lucrează în comun pentru realizarea unei anumite operaţii tehnice se numesc *agregate*.

Ansamblurile de construcţii, agregate, maşini etc. se numesc *instalaţii*. După scopul urmărit şi după cantităţile pe care le prelucrează se disting următoarele tipuri de instalaţii: de laborator, pilot, semiindustriale şi industriale.

Înlănţuirea operaţiilor principale care sînt cuprinse într-un proces tehnologic se poate reprezenta printr-un grafic numit schema de operaţii, schema bloc de fabricaţie sau schema bloc a procesului tehnologic (fig. 146, 149, 172 etc.). Graficul este numit schemă tehnologică dacă în locul operaţiilor sînt schiţate prin semne convenţionale (simboluri) sau prin forma lor caracteristică, aparatele în care au loc operaţiile şi procesele (fig. 131, 134, 148 etc).

A. TRANSPORTUL MATERIALELOR

Transportul materiilor prime sau al produselor în interiorul fabricilor constituie o problemă importantă atît din punct de vedere tehnologic cît şi economic.

De obicei, transportul necesită un consum de energie. Numai în cazul coborîrii materialului se poate folosi căderea liberă şi deci se poate evita consumul de energie.

Este necesar ca instalaţiile de transport să aibă o funcţionare cît mai sigură, deoarece defectarea şi oprirea unui aparat de transport poate duce la întreruperea funcţionării fabricii.

Instalaţiile de transport sînt foarte variate, iar alegerea lor depinde de starea fizică a materialului şi de faptul dacă acesta este sau nu este corosiv. Pentru materialele necorosive instalaţiile de transport se construiesc din fontă sau oţel-carbon. Pentru cele corosive se folosesc materiale rezistente la acţiunea materialului transportat, ca aluminiul (pentru acidul azotic), plumbul (pentru acidul sulfuric diluat), gresia, grafitul sau unele materiale plastice (pentru acidul clorhidric) etc.

1. TRANSPORTUL LICHIDELOR

Cantităţile mici de lichide se pot transporta în vase, butoaie, cisterne etc. Pentru cantităţile mari de lichide, cel mai ieftin mijloc de transport este acela cu ajutorul jgheaburilor şi conductelor.

Scanned with OKEN Scanner

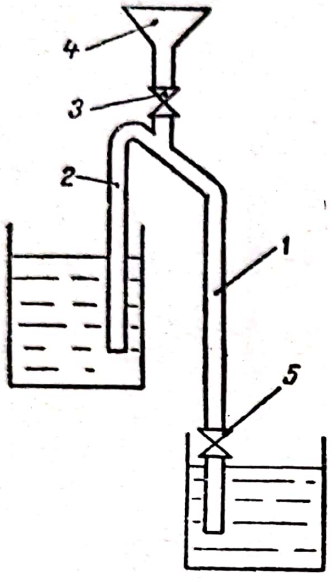


Fig. 20. Sifon de amorsare pentru umplere.

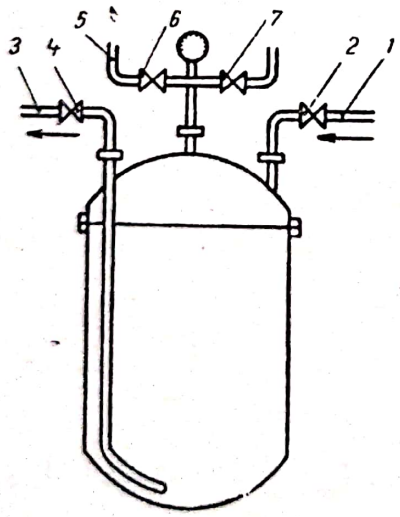


Fig. 21. Montejus.

Lichidele curg datorită forţei gravitaţionale cînd transportul se face de la un nivel mai ridicat la unul mai coborît. Cînd transportul se face împotriva acţiunii gravitaţiei sînt necesare de obicei pompe şi mai rar ejectoare.

1) **Sifonul.** Pentru transvazarea unui lichid dintr-un vas care se găseşte la un nivel superior în alt vas care se găseşte la un nivel inferior, se utilizează dispozitivul numit *sifon*. Acesta constă dintr-un furtun sau ţeavă curbată, aproximativ, în formă de *U* (figura 20).

Curgerea în sifon se datoreşte diferenţei de înălţime între coloanele de lichid ale celor două ramuri ; ramura descendentă *1* fiind mai lungă, sub acţiunea gravitaţiei, lichidul curge prin ea continuu, creind vid în ramura ascendentă *2*.

Pentru funcţionare este necesară amorsarea sifonului, care se poate realiza prin umplerea sifonului prin turnare de lichid prin pîlnia *4*. Pentru aceasta, sifonul este prevăzut cu un ventil la capătul ramurii descendente *5* şi cu un alt ventil *3* sub pîlnia *4*. În timpul umplerii prin pîlnie se deschide ventilul *3* şi se închide *5*. După umplerea sifonului se închide ventilul *3* şi se deschide ventilul *5*.

Umplerea sifonului se poate realiza şi prin crearea unei depresiuni în interiorul ţevii curbate.

2) **Montejusul.** Un alt dispozitiv, fără elemente mobile, folosit la transportul şi ridicarea la înălţime, mai ales a lichidelor corosive, cu ajutorul aerului este *montejusul* (fig. 21).

Montejusul este constituit dintr-un recipient de presiune, de execuţie normală sau anticorosivă, prevăzut cu trei conducte: o conductă *1* (cu o clapetă de reţinere) pentru alimentarea cu lichid, o conductă pentru refularea lichidului *3*, care pătrunde pînă la fundul recipientului, şi o conductă *5*, prevăzută cu ventil de reglare şi manometru pentru aer (sau alt gaz) comprimat.

Alimentarea recipientului se face prin cădere liberă, la deschiderea automată a clapetei *2* de pe conducta de alimentare. Aerul

Scanned with OKEN Scanner

(sau gazul) dislocuit iese prin ventilul *7* în atmosferă. În acest timp, ventilele *4* și *6* sînt închise. Cînd lichidul a ajuns la nivelul dorit, se închide ventilul *7* și se deschide ventilul *6* pentru introducerea aerului comprimat. Presiunea exercitată de aer pe suprafața lichidului îl obligă să iasă prin conducta de refulare, a cărei clapetă de reținere se deschide automat. După golirea recipientului operația se repetă. Cînd vaporii lichidului formează cu aerul amestecuri explozive, se folosesc gaze inerte (azot, bioxid de carbon).

3) **Pompa cu aer comprimat (Mammut).** Pompa Mammut sau gaz-lift este un dispozitiv fără elemente mobile, cu acționare continuă, folosit la ridicarea lichidelor cu ajutorul aerului comprimat (fig. 22).

Funcționarea acestei pompe se bazează pe principiul vaselor comunicante umplute cu lichide nemiscibile, cu greutăți specifice diferite.

Pentru punerea în funcțiune, camera de amestec *3* prevăzută cu un ștuț de aspirație se scufundă în lichid. Aerul venind de la un compresor prin conducta *2* se amestecă cu lichidul în camera de amestec, îi micșorează greutatea specifică, și — conform principiului vaselor comunicante — se produce ridicarea amestecului lichid — aer în conducta de refulare *1* pînă în camera de separare *4*. După separarea de aer, lichidul curge liber din vasul separator prin conducta *5*.

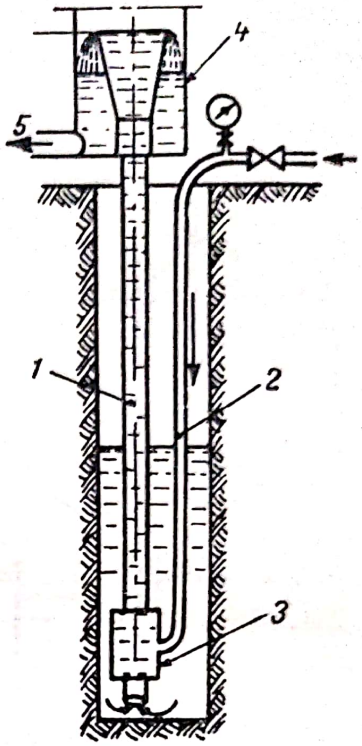


Fig. 22. Pompă cu aer comprimat (Mammut).

Pompa Mammut prezintă avantajul unei construcții simple cu funcționare sigură, care poate lucra la temperaturi mai mari, la care celelalte pompe nu pot aspira lichidul din cauza vaporilor degajați. Prezintă însă și dezavantajul unui randament scăzut (25—35%).

4) **Pompe cu piston.** Organul principal de lucru la pompele cu piston este un piston cu mișcare rectinilie alternativă în interiorul unui cilindru. După modul în care pistonul acționează asupra lichidului se deosebesc pompe cu piston: cu simplu efect, cu dublu efect și diferențial (v. cursul de mecanică). În locul

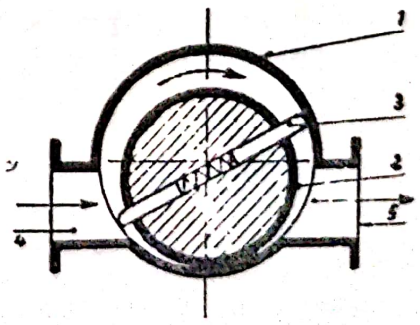


Fig. 23. Pompă cu palete.

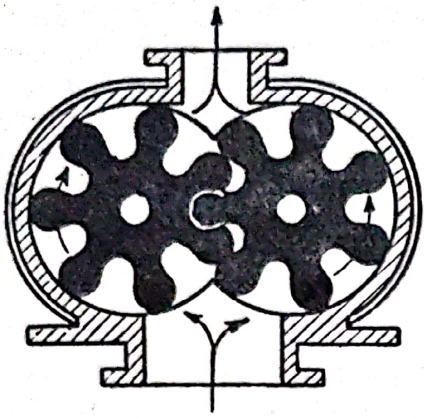


Fig. 24. Pompă cu roţi dinţate.

pistonului se pot folosi membrane elastice, în care caz pompele se numesc „pompe cu membrană".

Pompele cu piston se folosesc pentru deplasarea lichidelor la distanţe mari.

5) **Pompe centrifuge.** Aspiraţia şi refularea lichidului la pompele centrifuge se datoreşte forţei centrifuge, produsă la paletele unui rotor care se învîrteşte în corpul pompei cu viteză relativ mare (v. cursul de mecanică).

Pompele centrifuge sînt folosite pentru debite mari şi uniforme, la presiuni joase, condiţii frecvent întîlnite în industria chimică.

6) **Pompe rotative.** Se compun dintr-un locaş cu alezaj cilindric, în care se rotesc unul sau doi tamburi cu palete, dinţi etc., care aspiră şi refulează lichidul. Aceste pompe neavînd supape au o funcţionare mai sigură. Dintre pompele rotative frecvent folosite sînt pompele cu palete şi pompele cu roţi dinţate.

Pompa cu palete (fig. 23) este o pompă volumică constituită dintr-o carcasă cilindrică *1*, în interiorul căreia este montat excentric (tangent la carcasă) un rotor *2*, prevăzut cu două canale în care glisează două lamele *3*. Lamelele sînt împinse radial atît de un resort montat între ele cît şi datorită forţei centrifuge ce se dezvoltă în timpul funcţionării, împărţind spaţiul de lucru în două: zona de aspiraţie şi zona de refulare.

La rotirea în sensul săgeţii, paletele separă pe rînd volumul de lichid ce se găseşte în spaţiul de forma unei seceri, preluîndu-l din conducta de admisie *4* şi împingîndu-l în conducta de refulare *5*.

Pompele cu palete sînt folosite pentru lichide care fac şi ungerea pompei, ca: uleiuri, păcură etc., şi nu sînt indicate pentru lichide care conţin particule solide.

Pompa cu roţi dinţate (fig. 24) este o pompă volumică, cu două corpuri rotitoare (două roţi dinţate cu acelaşi număr de dinţi) angrenate între ele, care se rotesc într-o carcasă. Una dintre roţi este conducătoare (motoare), fiind antrenată de un motor, iar cealaltă este condusă, fiind antrenată de roata conducătoare. Lichidul preluat din conducta de admisie intră în golurile formate între doi dinţi succesivi ai fiecărei roţi şi carcasă şi este transportat spre conducta de refulare.

Aceste pompe sînt indicate pentru pomparea lichidelor vîscoase, da fără suspensii solide.

2. TRANSPORTUL GAZELOR

De obicei, pentru a fi transportate gazele sînt mai înainte comprimate cu ajutorul compresoarelor sau ventilatoarelor sau sînt rarefiate cu ajutorul pompelor de vid. Compresoarele nu se deosebesc de pompele de

vid din punct de vedere constructiv sau funcțional, ci numai după destinația lor. Compresoarele aspiră gazele de la o presiune mai mică, le comprimă la presiuni mai mari și le refulează într-un spațiu închis. Pompele de vid, invers, aspiră gazele dintr-un spațiu închis și după ce le comprimă la o presiune mai mare decît cea atmosferică le refulează.

La comprimarea sau rarefierea gazelor are loc variația volumului, care este însoțită și de variația temperaturii și presiunii gazelor conform ecuației de stare a gazelor (ideale) :

$$PV = RT.$$

Comprimarea gazelor se poate produce în trei moduri :

— *izoterm*, cînd toată căldura degajată la comprimare este cedată în exterior, variația presiunii și volumului producîndu-se la temperatură constantă ;

— *adiabatic*, cînd căldura degajată la comprimare rămîne în interiorul gazului, ridicîndu-i temperatura ;

— *politrop*, cînd are loc numai o cedare parțială a căldurii, rezultate la comprimare în exterior. Acesta este cazul real după care lucrează compresoarele.

Mașinile cel mai frecvent utilizate pentru comprimarea sau rarefierea gazelor sînt compresoarele cu piston, compresoarele rotative, turbocompresoarele, suflantele și pompele de vid.

1) **Compresoare cu piston.** Funcționează după același principiu cu pompele cu piston, cu deosebirea că în cazul compresoarelor fluidul fiind gaz, este compresibil.

După cum se poate ușor demonstra, funcționarea izotermă este cea mai favorabilă din punct de vedere economic. Practic se caută să se realizeze o funcționare cît mai apropiată de cea izotermă, prin răcirea cilindrului cu apă (într-o manta).

Compresoarele cu piston (fig. 25), ca și pompele cu piston, pot fi cu acțiune simplă *a* sau cu acțiune dublă *b*.

Compresorul cu acțiune simplă are numai două supape, plasate de aceeași parte a pistonului ; unei rotații complete a arborelui motor (care antrenează pistonul) îi corespund două curse ale pistonului, din care numai cursa de refulare este productivă.

Compresorul cu acțiune dublă are două supape de aspirație *1*, *2* și două de refulare *3*, *4*, plasate de ambele părți ale pistonului ; la o rotație completă a arborelui motor aspirația, comprimarea și refularea se produc de cîte două ori.

Compresoarele cu piston descrise pînă aici comprimă gazul dintr-o dată pînă la presiunea finală de refulare (3—5 at) și se numesc compresoare cu o singură treaptă de comprimare. Pentru presiuni mari se folosesc compresoare cu două sau mai multe trepte de refulare.

Compresoarele cu mai multe trepte au un randament volumetric mai ridicat cu 15—20%, decît compresoarele cu o singură treaptă cu aceeași presiune de refulare, folosind răcirea gazului între trepte.

Scanned with OKEN Scanner

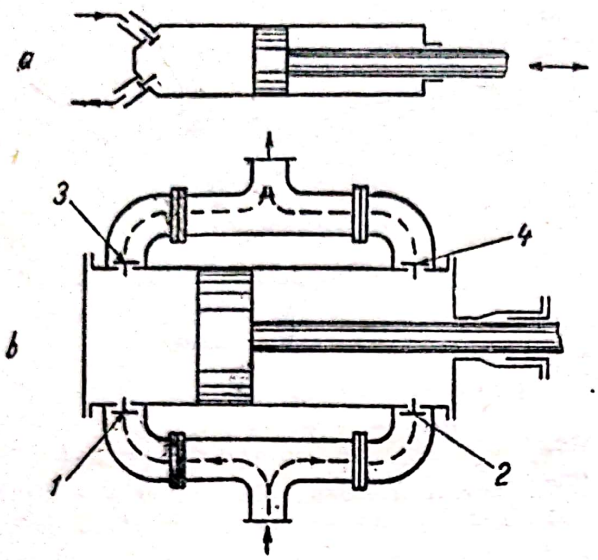


Fig. 25. Compresoare cu piston.

Un compresor cu două trepte (fig. 26) are doi cilindri asamblaţi într-un singur corp: un cilindru de joasă presiune *1* cu diametrul mai mare şi un cilindru cu diametrul mai mic *2*, corespunzător volumului mai mic de gaz pe care-l comprimă. Pistoanele sînt cuplate la aceeaşi tijă. Gazul aspirat prin supapa *3* este comprimat în cursa de înapoiere a pistonului şi refulat prin supapa *4*. Din cilindrul de joasă presiune, după răcirea în răcitorul *5*, gazul este aspirat în cilindrul de înaltă presiune prin supapa *6*. În acesta este din nou comprimat şi apoi refulat prin supapa *7*.

Compresoarele cu piston prezintă unele inconveniente, care nu au putut fi înlăturate decît parţial prin tehnica lor de construcţie:

— greutate mare şi suprafaţă mare ocupată;

— forţă de inerţie, care limitează viteza pistonului şi respectiv turaţia axului motor.

De aceea, unde este posibil, se folosesc compresoare şi suflante rotative, turbocompresoare şi turbosuflante.

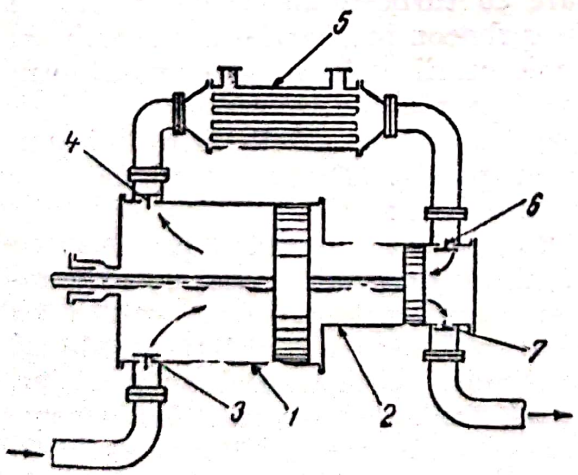


Fig. 26. Compresor cu două trepte.

2) **Compresoare şi suflante rotative.** *Compresoarele rotative* nu au pistoane şi supape, rolul acestora fiind îndeplinit de un corp de o anumită formă care se roteşte continuu.

Compresorul cu palete, frecvent folosit în industria chimică, are o funcţionare similară cu a pompelor cu palete (v. fig. 23). Numărul paletelor este însă mai mare.

Compresoarele rotative se folosesc pentru deplasarea unor mase mari de gaze la presiuni între 1 şi 4 at.

Suflanta rotativă este o variantă a compresorului cu palete. Ea este

constituită (fig. 27) dintr-o carcasă de fontă *1*, în care se rotesc două palete *2* în formă de pișcot, fixate rigid pe două axe paralele. Prin rotirea în sens invers a celor două axe și cu ele a celor două palete, care vin în contact etanș între ele, se formează două camere distincte, una de aspirație și alta de refulare a gazelor.

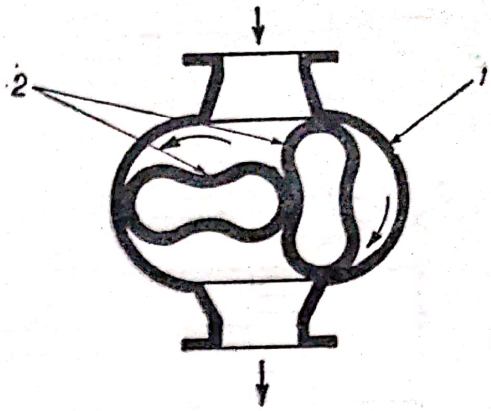


Fig. 27. Suflantă rotativă.

Suflantele rotative se folosesc pentru debite de 1 000 m³/min, cu presiuni pînă la 0,8 at.

3) **Turbocompresoare și turbosuflante.** Aceste mașini comprimă și refulează gazele datorită forței centrifuge care ia naștere prin rotirea unui sistem de rotoare cu palete, montate pe un ax ce se învîrtește într-o carcasă închisă de formă specială. Gazele sînt aspirate din regiunea axului rotorului și azvîrlite de forța centrifugă spre periferie.

Pentru presiuni pînă la 0,15 at se folosesc turbosuflante cu o singură treaptă (cu un singur rotor). Acestea sînt asemănătoare cu ventilatoarele centrifuge.

Pentru presiuni mai mari (pînă la 30 at) se folosesc turbocompresoare sau turbosuflante cu mai multe trepte (rotoare, montate pe același ax).

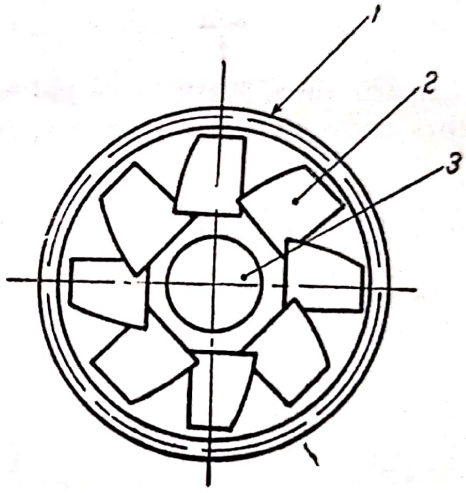


Fig. 28. Ventilator axial.

Turbocompresoarele sînt asemănătoare cu turbosuflantele din punct de vedere constructiv, cu deosebirea că turbocompresoarele au rotorii cu dimensiuni diferite, corespunzătoare micșorării volumului gazului prin comprimare, iar între trepte sînt intercalate răcitoare.

4) **Ventilatoare.** Cu aceste aparate se transportă gazele prin ridicarea presiunii lor cu ajutorul unui rotor cu palete. După modul în care acționează rotorul asupra gazului se deosebesc:

Ventilatoare axiale sau cu elice (fig. 28), în care rotorul *3* prevăzut cu palete *2*, învîrtindu-se într-o carcasă *1*, împinge gazul paralel cu axul rotorului. Aceste ventilatoare se folosesc numai pentru transportul unor cantități mari de gaze la presiuni mici și mai ales la ventilația halelor și secțiilor de lucru, cînd se montează în deschideri ale tavanului sau pereților.

Ventilatoare centrifuge, care funcționează după același principiu cu pompele centrifuge; se construiesc pentru presiuni de la 10 la 1 000 mm col. H_2O.

Ventilatoarele centrifuge folosite ca aspiratoare de gaz se numesc *exhaustoare*.

3. TRANSPORTUL MATERIALELOR SOLIDE

Transportul în interiorul întreprinderilor industriale se poate realiza discontinuu (cu mijloace auto, vagonete etc.) sau continuu (cu transportoare cu bandă, elevatoare etc.). În tehnica modernă se folosesc mijloace de transport cu acțiune continuă, care permit mecanizarea și automatizarea înaintată a proceselor de producție.

Instalațiile pentru transportul materialelor solide pot fi: mecanice, pneumatice și hidraulice.

a. Instalații mecanice de transport

1) **Transportorul cu bandă** (fig. 29) este constituit dintr-o bandă fără sfîrșit *1* din cauciuc, metalică, sau plasă de sîrmă ce se înfășoară în jurul a doi tamburi *2* de capăt, dintre care unul transmite benzii mișcarea, care face ca materialul așezat pe ea să fie antrenat și deplasat în direcția mișcării. Cel de-al doilea tambur are un dispozitiv de întindere a benzii. Banda este susținută de mai multe role mici *3*, așezate la distanțe de 1,5—2 m.

Pentru mărirea productivității transportului, la materialele vărsate, partea încărcată a benzii are formă de jgheab. Această formă i se dă de către rolele de susținere, care au o construcție adecvată.

Transportorul cu bandă poate lucra pe orizontală sau înclinat pe distanțe pînă la aproximativ 200 m. Se pot transporta atît materiale ambalate (saci, lăzi, cutii, butoaie etc.) cît și materiale granulate sau praf.

2) **Transportorul cu raclete** este constituit dintr-un jgheab cu secțiune semicirculară sau dreptunghiulară, în care se mișcă unul sau două lanțuri fără sfîrșit, de care sînt prinse la intervale egale palete, numite raclete. Racletele antrenează materialul în granule sau pulbere pe jgheabul fix.

Transportorul cu raclete este utilizat numai pentru debite mici și distanțe scurte (15—30 m).

3) **Elevatorul** (fig. 30) este un dispozitiv pentru transportul materialelor solide (pulverulente, granulare sau în bucăți) în plan vertical sau aproape vertical. El este constituit dintr-o bandă sau lanț fără sfîrșit *1*, pe care sînt prinse cupe *2*, în care se încarcă materialul la partea inferioară, iar cînd cupele ajung la partea superioară, datorită mișcării benzii pe cei doi tamburi de la capete *3*, *4*, tamburul motor și tamburul de întindere, materialul se deșartă. De obicei, elevatorul este închis într-o carcasă metalică sau de lemn, pentru a împiedica răspîndirea prafului și pentru motive de securitate a muncii.

4) **Transportorul elicoidal sau melcul transportor (șnec)** este format dintr-un jgheab, cu secțiune în formă de *U* (fig. 31), în care se rotește cu turație mică o suprafață elicoidală fixată pe un arbore (un șurub fără sfîrșit cu pasul mare). Prin rotirea arborelui materialul este transportat de-a lungul axei sale (ca la mașina de tocat carne).

Transportoarele elicoidale se utilizează pentru transportul materialelor

Scanned with OKEN Scanner

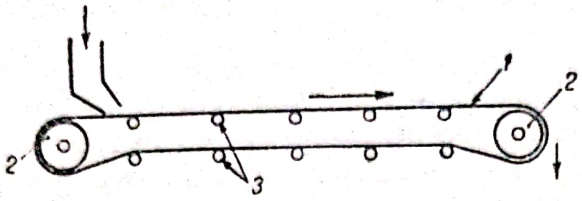


Fig. 29. Transportor cu bandă.

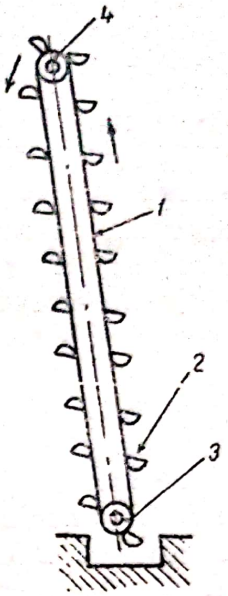


Fig. 30. Elevator.

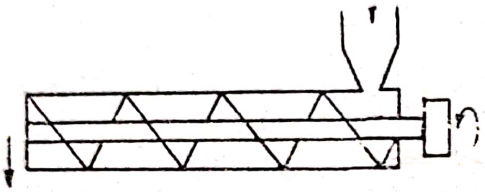
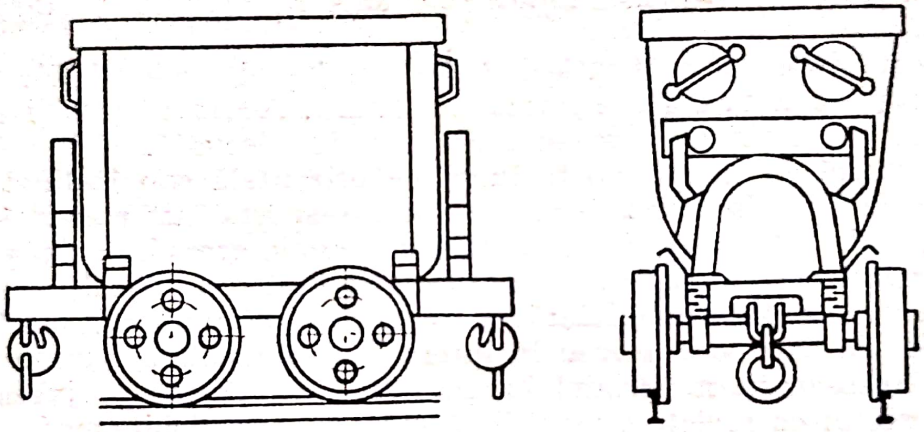


Fig. 31. Transportor elicoidal.



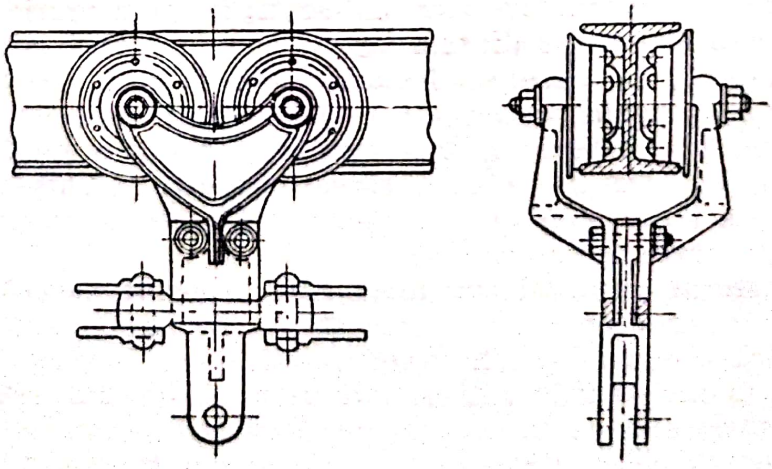


Fig. 32. Transportoare cu roți.

pulverulente și granulare, pe distanțe mici de 30—40 m. Ele lucrează de obicei orizontal sau înclinat pînă la 20°.

5) **Transportoarele cu roți** sînt mijloace de transport discontinue. Ele pot fi fără șine, cărucioare sau electrocare (cu electromotor cu acumulatori), sau pe șine, dintre care cel mai mult folosite sînt vagonetele basculante (fig. 32 *a*) și cărucioarele monorai, care se deplasează pe o singură șină suspendată (fig. 32 *b*).

b. Transportul pneumatic și hidraulic

Avantajele transportului continuu de fluide prin conducte și canale au dus la aplicarea lui și la transportul solidelor pulverulente, granulate sau în bucăți, prin atrenarea lor într-un curent de aer (transport pneumatic) sau de apă (transport hidraulic). La locul de destinație amestecurile de aer — material sau apă — material sînt separate.

Transportul pneumatic se realizează prin aplicarea unei diferențe de presiune la capetele conductei.

După modul de aplicare a diferenței de presiune se deosebesc trei sisteme de lucru:

— *sistemul cu aspirație*, în care se aplică la capătul de descărcare al conductei o presiune sub cea atmosferică;

— *sistemul cu refulare*, în care se aplică la capătul de încărcare al conductei o presiune mai mare decît cea atmosferică;

— *sistemul mixt*, în care pe prima porțiune a conductei se folosește sistemul cu aspirație, iar pe restul porțiunii sistemul de refulare.

Transportul pneumatic prezintă următoarele avantaje:

— cheltuieli mici de investiții și întreținere;

— posibilitatea transportului unor materiale nocive, deoarece întreaga instalație este închisă etanș. Din același motiv, pierderile sînt minime;

— funcționare continuă;

— lipsa zgomotelor.

Acest sistem de transport prezintă și următoarele dezavantaje:

— consum mare de energie față de sistemele mecanice (de 4—10 ori);

— uzura rapidă a conductei de transport mai ales la coturi.

B. DEPOZITAREA MATERIALELOR

La *depozitarea materialelor* în fabricile chimice se ține seama de specificul fabricației și de caracteristicile materialelor. Amplasarea depozitelor se face lîngă căile ferate sau drumurile principale ale fabricii.

1. DEPOZITAREA LICHIDELOR

Materialele lichide se depozitează în rezervoare sau recipienți de formă cilindrică, verticale sau orizontale. Instalarea rezervoarelor se poate face pe sol, semiîngropat sau subteran.

După modul de comunicare cu atmosfera se deosebesc rezervoare la presiune atmosferică (cu respirație liberă) și rezervoare sub presiune (ermetice).

Pentru depozitarea lichidelor ușor volatile se folosesc rezervoare ermetice, la care presiunea poate ajunge pînă la 3—7 at pentru butan și pînă la 25 at pentru propan. Aceste rezervoare sînt prevăzute cu supape de siguranță, care se deschid cînd presiunea depășește limita stabilită și se vopsesc cu vopsea cu aluminiu, pentru a micșora încălzirea datorită razelor solare.

Pentru depozitarea lichidelor de volatilitate redusă se folosesc rezervoare cu respirație liberă.

Rezervoarele mari destinate produselor inflamabile sînt prevăzute cu dispozitive speciale, racordate la conductele de stins incendii cu spumă.

Pentru a nu permite înghețul lichidelor depozitate, rezervoarele respective sînt amplasate în cazemate zidite sau în pămînt, sînt izolate termic (cu plută vată de sticlă) sau sînt prevăzute cu serpentină cu abur pentru încălzire.

Soluțiile apoase care urmează să fie prelucrate prin concentrare și care nu se degradează din cauza diluării slabe cu apa de ploaie sau zăpadă (de exemplu, saramurile din industria sodei) se depozitează în *bataluri*.

Batalurile sînt rezervoare de mare capacitate, neacoperite, cilindrice, verticale sau paralelipipedice, cu înălțimea mică în raport cu diametrul sau latura. Ele se construiesc din cărămidă, beton, lemn, metal și se etanșează la interior printr-un strat de bitum sau cu plăci din material plastic.

2. DEPOZITAREA GAZELOR

Gazele formează mai rar un stoc de materie primă, semifinită sau produs; ele sînt incluse într-un ciclu de fabricație, depozitarea lor în rezervoare făcîndu-se între două procese de fabricație, de obicei continue. După presiunea de lucru a rezervoarelor se deosebesc:

— *rezervoare de joasă presiune*, cu presiunea gazului sub 500 mm col. H_2O;

— *rezervoare de înaltă presiune*, cu presiunea gazului pînă la 25 at.

Rezervoarele de joasă presiune cu volum variabil și presiune constantă sînt numite *gazometre*. Se deosebesc gazometre umede și uscate.

1) **Gazometrul umed** (fig. 33) este format dintr-un bazin metalic (sau din beton) *1* umplut cu apă, în care este cufundat un clopot cilindric metalic *2*, cu capac bombat, cu un diametru mai mic decît bazinul. Sub clopot pătrund conductele de aducție *3* și de evacuare a gazului *4*.

Cînd clopotul este gol, el se cufundă complet în bazin, iar cînd se introduce gaz sub el, se ridică la o anumită înălțime. Ghidajul clopotului se face prin role, fixate la partea de sus a clopotului, care se mișcă pe bare fixate de cuvă.

Scanned with OKEN Scanner

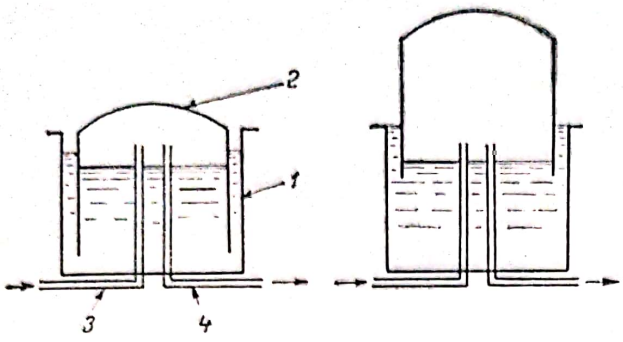


Fig. 33. Gazometru umed.

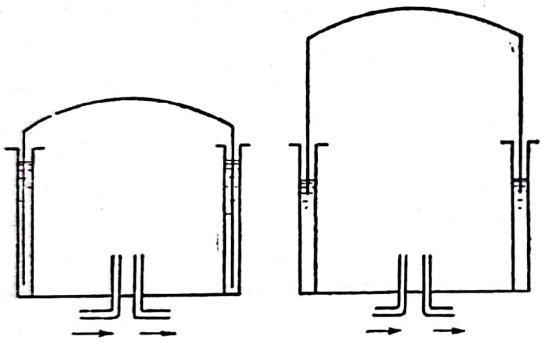


Fig. 34. Gazometru cu bazin inelar.

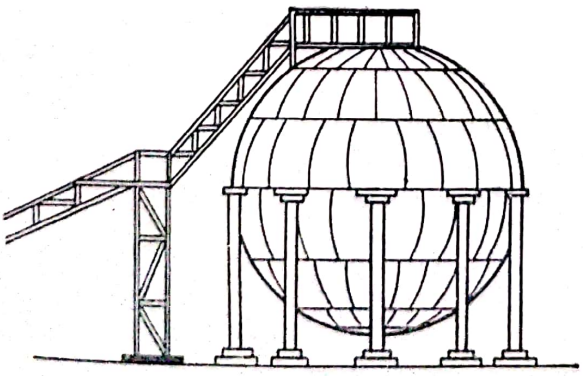


Fig. 35. Rezervor de gaz sferic.

Capacitatea de inmagazinare a gazometrelor umede poate atinge 150 000 m³.

Pentru evitarea îngheţării apei, în timpul iernii, fie că se înlocuieşte apa cu petrol, în cazul cînd este permisă impurificarea gazului cu petrol, fie că se face încălzirea apei cu serpentine. Vara, pentru reducerea pierderilor de lichid prin evaporare, se acoperă suprafaţa apei dintre bazin şi clopot cu un strat de ulei mineral.

Pentru a micşora cantitatea de apă conţinută în gazometru, care are ca efect şi reducerea evaporării ei şi umidităţii gazului, s-au construit *gazometre cu bazin inelar* (fig. 34). La acestea, clopotul se mişcă într-un spaţiu inelar de etanşare umplut cu lichid.

2) **Gazometrele uscate** sînt construite dintr-un vas poligonal sau circular, în interiorul căruia se deplasează un disc, care se etanşează pe perete printr-o placă elastică sau garnituri de tipul segmenţilor pistoanelor. Pentru îmbunătăţirea etanşării, discul mobil este prevăzut cu un jgheab, în care se găseşte ulei ce udă marginea discului. Aceste gazometre pot avea o capacitate pînă la 10 000 m³.

3) **Rezervoarele de înaltă presiune** se construiesc din tablă de oţel şi pot fi cilindrice, orizontale şi verticale sau sferice (fig. 35), cu un volum pînă la 25 000 m³.

În timpul încărcării cu gaz presiunea creşte pînă la atingerea presiunii de regim, după

Scanned with OKEN Scanner

care rezervorul poate debita gaz pînă la o presiune remanentă specifică procesului în care se trimite gazul.

Rezervoarele sferice se utilizează mai ales pentru depozitarea gazelor lichefiate (amoniac, propan, butan etc.). Ele sînt mai economice decît cele cilindrice, prezentînd următoarele avantaje:

— volum maxim determinat de o suprafață minimă;

— grosimea peretelui este jumătate din grosimea peretelui rezervoarelor cilindrice pentru aceleași presiuni și diametru;

— stabilitate la vînt.

3. DEPOZITAREA MATERIALELOR SOLIDE

Materialele solide se depozitează în funcție de forma în care se găsesc astfel:

— *Pulberile* cu mărimea particulelor de la cîțiva microni pînă la cîțiva milimetri se depozitează fie în ambalaje, fie, cînd cantitățile sînt mari, în buncăre și silozuri. Ele nu pot fi depozitate în grămezi, din cauza prafului care se produce la manipulare.

— *Granulele* de la 1 mm pînă la 2—3 cm și bulgării de la 2 la 20 cm se pot păstra și neambalate, în grămezi, „în vrac".

— *Materialele cu forme geometrice regulate* se păstrează dispuse sub formă de stive sau aranjate pe stelaje. La fel se depozitează și materialele lichide, gazoase sau solide (sub formă de pulberi), ambalate în butoaie, butelii, lăzi etc.

Pentru depozitarea materialelor solide se folosesc următoarele tipuri de depozite:

1) **Halda** este o suprafață de teren rezervată pentru depozitarea în vrac a materiilor prime care nu se alterează sau a deșeurilor. Pentru materialele solide în suspensie se folosesc halde de decantare care sînt înconjurate cu un dig de pămînt, avînd lateral un perete stăvilar prin care se scurge apa sau în centru o țeavă perforată, acoperită cu o pînză filtrantă prin care se scurge de asemenea apa.

2) **Țarcul** este o platformă naturală, înconjurată de un gard, în care se pot depozita materiale ce nu se alterează la acțiunea intemperiilor.

3) **Platforma** este un depozit a cărui suprafață este betonată, înconjurată sau nu de un zid. Se folosește pentru materiale care s-ar degrada sau s-ar impurifica prin atingere cu pămîntul.

4) **Șopronul** este o platformă prevăzută cu un acoperiș susținut pe stîlpi, folosit pentru materiale degradabile la intemperii.

5) **Magaziile** sînt platforme acoperite, cu pereți din lemn sau zidărie, în care se păstrează materiale sensibile la intemperii.

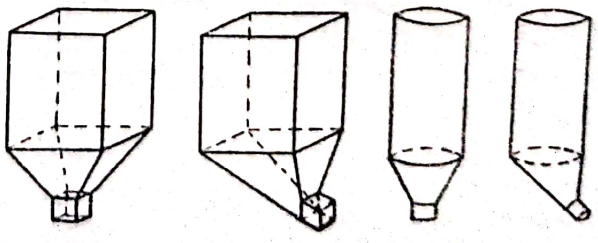


Fig. 36. Tipuri de silozuri și buncăre.

6) **Silozurile şi buncărele** (fig. 36) sînt depozite cu secţiunea poligonală sau circulară; din lemn, ciment, cărămidă sau tablă, prevăzute la partea superioară cu un dispozitiv de umplere (elevator, transportor elicoidal etc.), iar la partea inferioară, în formă de con sau trunchi de piramidă cu vîrful în jos, cu un dispozitiv de evacuare continuă sau intermitentă.

Silozurile se folosesc pentru cantităţi mari, iar buncărele pentru cantităţi mai mici de materiale.

C. MĂRUNŢIREA ŞI CLASAREA MATERIALELOR SOLIDE

1. SFĂRÎMAREA ŞI MĂCINAREA

Prin *sfărîmare* se înţelege operaţia prin care se micşorează dimensiunile bucăţilor de material solid.

Principiul teoretic al sfărîmării constă în învingerea coeziunii particulelor ce formează corpul solid şi crearea unor suprafeţe noi.

Operaţia de sfărîmare are drept scop:

— să reducă dimensiunile materialului pînă la limitele cerute de utilizarea lui industrială sau de consumatori;

— să desfacă asociaţiile dintre diverşii componenţi ai materialului, punîndu-i în libertate (cazul minereurilor).

După natura forţelor cu care se învinge coeziunea dintre particulele materialului, sfărîmarea poate fi obţinută prin (fig. 37): strivire *a*, lovire *b*, frecare *c* sau despicare *d*.

La alegerea procedeului de sfărîmare se ţine seama de proprietăţile fizico-mecanice ale materialului de sfărîmat. Astfel, pentru materialele foarte dure, cea mai raţională este sfărîmarea prin lovire sau strivire, pentru cele fragile, prin despicare etc.

Operaţia de sfărîmare se caracterizează prin gradul de sfărîmare n, care se exprimă prin raportul dintre diametrul maxim al materialului înainte de sfărîmare D şi diametrul maxim al materialului după sfărîmare d:

$$n = \frac{D}{d}.$$

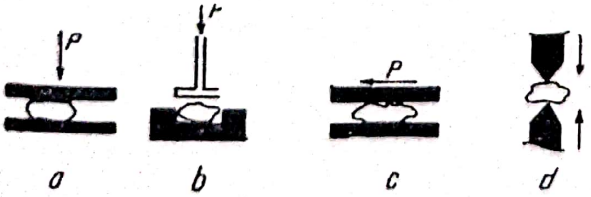


Fig. 37. Metode de sfărîmare.

Pentru reducerea consumului de energie nu se execută la aceeaşi maşină sfărîmarea de la dimensiuni foarte mari pînă la materialul fin mărunţit, ci treptat, la maşini diferite (tabela 5), în mai multe operaţii consecutive.

Tabela 5

Clasificarea operațiilor de sfărîmare

Felul sfărîmării	Dimensiunile limită, în mm		Gradul de sfărîmare
	material inițial	material sfărîmat	
Sfărîmare mare (preliminară)	1 300 — 200	250—40	5— 6
Sfărîmare medie (intermediară)	250—50	40—10	5— 6
Sfărîmare măruntă	50—20	10— 1	5—20
Sfărîmare fină (măcinare)	25—3	0,8—0,3	10—30
Măcinare extrafină (coloidală)	sub 0,175	sub 0,0001	peste 50

După mărimea materialului sfărîmat, mașinile de sfărîmat se pot clasifica în trei grupe:

— mașini pentru sfărîmarea mare (preliminară);
— mașini pentru sfărîmarea mijlocie și măruntă;
— mașini pentru sfărîmarea fină și foarte fină (măcinare).

a. Mașini pentru sfărîmarea mare

1) **Concasoare cu fălci.** Un concasor cu fălci, (fig. 38) este constituit din două fălci, una mobilă *1* și alta fixă *2*, prevăzute cu plăci netede sau striate, demontabile, din material rezistent la uzură (oțel manganos). Falca mobilă oscilează în jurul axului *3*, executînd o mișcare de du-te-vino, prin intermediul arborelui cu excentric *4* și a bielei *5*. Reglarea distanței dintre fălci și deci a gradului de sfărîmare se realizează cu ajutorul penelor *6*.

Sfărîmarea materialului se face în spațiul de lucru dintre falca mobilă și falca fixă, iar evacuarea lui are loc cînd falca mobilă se îndepărtează de cea fixă.

Concasoarele cu fălci prezintă următoarele avantaje: productivitate mare; întreținere ușoară; consum mic de energie pe unitatea de greutate de produs sfărîmat.

Dezavantajele lor sînt: granulație neuniformă a produsului; posibilitatea de înfundare; producerea de trepidații.

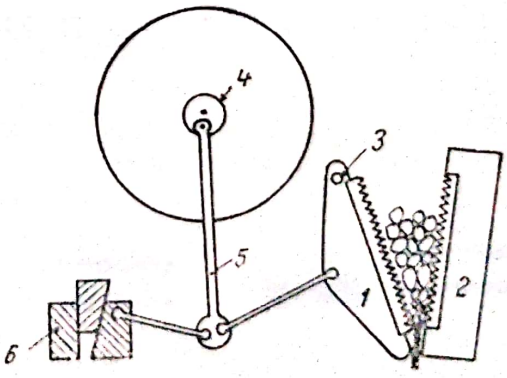


Fig. 38. Concasor cu fălci.

2) **Concasoare giratoare sau conice** (fig. 39). Sfărîmarea între un trunchi de con *1* și o manta tronconică exterioară. *2*. Trunchiul de con care se rotește ex-

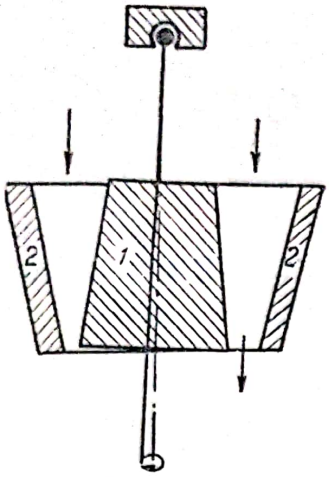


Fig. 39. Concasor girator.

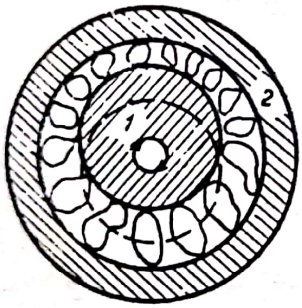


Fig. 40. Mişcarea conului de sfărîmare la un concasor girator.

centric, apropiindu-se şi depărtîndu-se de mantaua exterioară, provoacă strivirea şi roaderea materialului.

Trunchiul de con este montat pe un arbore vertical, care se sprijină la partea superioară pe un lagăr, iar la partea inferioară se mişcă excentric într-un lagăr prin intermediul unei bucşe excentrice.

Într-o secţiune transversală (fig. 40), cercul exterior *2* reprezintă secţiunea piesei fixe de sfărîmare în formă de pîlnie, iar cercul interior *1* reprezintă secţiunea trunchiului de con mobil, cu baza mică în sus. Cercul punctat reprezintă poziţia trunchiului de con după o jumătate de rotaţie. Prin mişcarea giratoare, trunchiul de con interior presează materialul în direcţie radială, pe fiecare rază producîndu-se o mişcare similară concasoarelor cu fălci.

Concasoarele giratorii prezintă faţă de concasoarele cu fălci următoarele avantaje: productivitate mai mare; funcţionare continuă şi uniformă, fără curse moarte (fără zguduiri); consum de energie mai mic pe tona de material sfărîmat şi obţinerea unui material mai omogen ca granulaţie.

Folosirea concasoarelor giratorii are însă şi dezavantaje: construcţia, întreţinerea şi repararea sînt mai complicate, deci mai scumpe.

b. Maşini pentru sfărîmarea mijlocie şi măruntă

Aceste maşini prelucrează de cele mai multe ori materialul rezultat la sfărîmarea preliminară.

1) **Concasoare cu cilindri (valţuri).** Materialul este sfărîmat prin strivire între doi cilindri dispuşi orizontal, ce se rotesc în sens contrar (fig. 41).

Pentru a proteja concasoarele de deteriorări, la trecerea unor bucăţi cu duritate foarte mare, unul dintre cilindri este aşezat pe lagăre deplasabile, fiind împins spre celălalt cu ajutorul unor arcuri de apăsare.

Materialul introdus pe la partea superioară este prins de valţuri şi antrenat în spaţiul dintre valţuri.

Gradul de sfărîmare se reglează prin lărgirea sau micşorarea spaţiului dintre valţuri.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru materiale dure se folosesc cilindri cu suprafață netedă, iar pentru materiale semitari și moi (ca sarea, cărbunii, gipsul) se folosesc cilindri dințați, care au o productivitate mai mare.

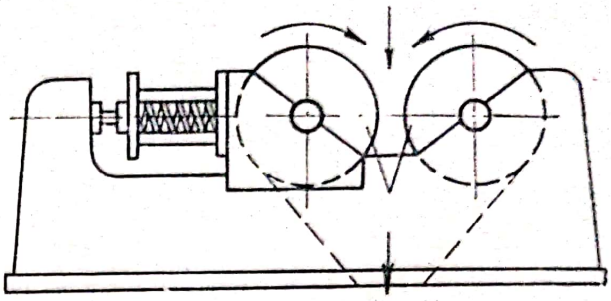


Fig. 41. Concasor cu cilindri.

2) **Mori cu ciocane.** O moară cu ciocane (fig. 42) este constituită dintr-o carcasă metalică *1*, prevăzută la partea superioară cu o pîlnie de încărcare *2*, iar la partea inferioară cu un ciur *3*, în interiorul căreia se află un arbore orizontal *4*, pe care sînt fixate la distanțe egale mai multe discuri de oțel *5*. Între discuri sînt fixate de obicei patru grupe de ciocane basculante *6*, care la rotirea axului se dispun radiar datorită forței centrifuge. Materialul este sfărîmat între ciocane și pereții carcasei după care este evacuat (cînd atinge finețea corespunzătoare) prin ciur.

Morile cu ciocane au o capacitate mare de prelucrare, cu un grad mare de sfărîmare, dînd un material omogen din punctul de vedere al granulometriei.

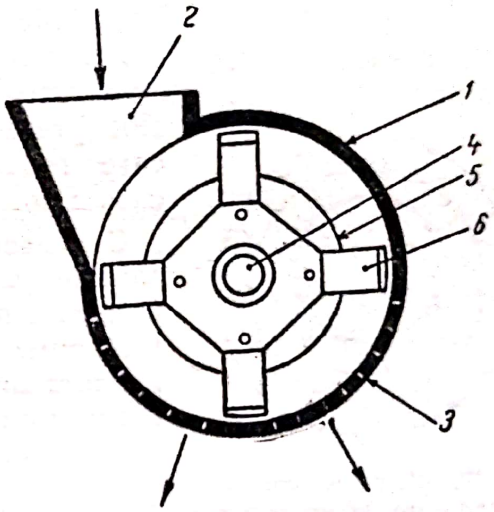


Fig. 42. Moară cu ciocane.

c. Mașini pentru sfărîmarea fină și foarte fină

1) **Mori chiliene (colerganguri).** Morile chiliene, numite și mori cu pietre rostogolitoare, servesc la sfărîmarea măruntă și fină, mai ales a materialelor moi.

O moară chiliană (fig. 43) constă dintr-o cuvă *1*, în care doi tăvălugi *2*, execută două mișcări concomitente, atît în jurul axului vertical *3* (pe pivot) cît și în jurul axului orizontal *4* (axul tăvălugilor), fiind antrenați de axul vertical. În timpul mișcării de rotație tăvălugii sfarmă materialul din cuvă prin frecare și strivire. Moara este prevăzută cu dispozitive care aduc materialul din cuvă în dreptul tăvălugilor.

Există mori chiliene la care axul central este fix și se rotește cuva în jurul axului.

Operația de sfărîmare poate avea loc continuu sau în șarje, uscat sau umed.

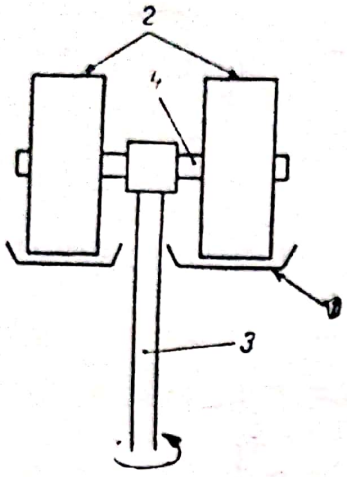


Fig. 43. Moară chiliană.

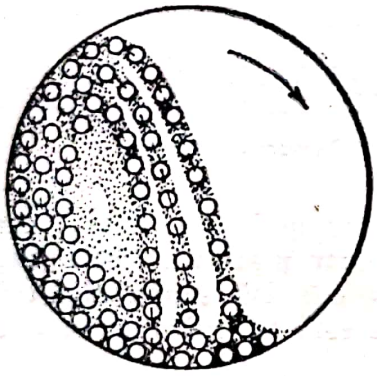


Fig. 44. Schema de funcţionare a unei mori cu bile.

2) **Mori cu bile.** În morile cu bile măcinarea se realizează cu ajutorul unor bile (din oţel, fontă, silex, porţelan), care se află împreună cu materialul de măcinat într-un tambur ce se roteşte (fig. 44).

Sub acţiunea forţei centrifuge, bilele se ridică pe peretele tamburului pînă la o anumită înălţime, de unde cad în partea de jos a tamburului după o traiectorie parabolică provocînd mărunţirea materialului prin lovire şi frecare.

Cînd viteza de rotire a tamburului este mică, încărcătura de bile se ridică împreună cu peretele tamburului la o înălţime mică, de unde bilele se rostogolesc rezultînd o măcinare neeficace. Cînd viteza de rotaţie a morii este mai mare, bilele se ridică pînă la un punct mai înalt, de unde cad cu putere provocînd o măcinare eficace. Dacă viteza de rotaţie a tamburului devine prea mare, datorită forţei centrifuge, bilele rămîn lipite pe pereţii tamburului şi, necăzînd, nu mai provoacă măcinarea. Viteza la care bilele încep să nu mai cadă este numită viteză critică.

Numărul critic de rotaţii al tamburului este dat de relaţia:

$$n_{crit} = \frac{42{,}3}{\sqrt{D}} \text{ rot/min},$$

în care D este diametrul tamburului, în metri.

În practică, efectul optim de măcinare se obţine cu:

$$n = \frac{23}{\sqrt{D}} \text{ pînă la } n = \frac{32}{\sqrt{D}} \text{ rot/min.}$$

Morile cu bile pot fi cu funcţiune continuă sau discontinuă. La morile cu funcţiune continuă alimentarea se face central (axial), iar evacuarea se face fie central (fig. 45, *a*), fie printr-o cameră de evacuare (fig. 45,*b*) care rezultă prin montarea unui perete cu orificii la capătul de descărcare al tamburului. În acest ultim caz bucăţile mari de material şi bilele sînt reţinute de peretele despărţitor, iar materialul măcinat este lăsat să treacă.

Se construiesc şi mori cu bile tubulare, lungi, care au tamburul compartimentat în mai multe camere cu umplutură de bile, de dimensiuni din ce în ce mai mici. Pereţii despărţitori permit trecerea materialului măcinat dintr-o cameră în alta, în timp ce bilele sînt reţinute.

Scanned with OKEN Scanner

Din această categorie mai fac parte și morile cu bare, la care locul bilelor este luat de bare de oțel sau fontă. În acest caz, acțiunea de sfărîmare este mai bună, materialul este mai puțin fin mărunțit, însă mai omogen și cu mai puțin praf.

Morile cu bile pot lucra uscat sau umed.

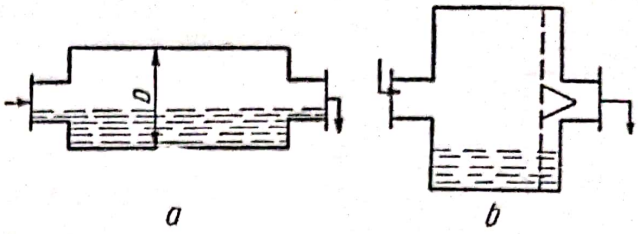


Fig. 45. Mori cu bile cu funcționare continuă.

3) **Mori vibratoare.** O moară vibratoare constă dintr-o tobă care se reazemă pe arcuri puternice și este solidară cu un ax, de care este prinsă și o masă neechilibrată. La rotirea axului se imprimă tobei vibrații perpendiculare pe acest ax. Măcinarea se realizează prin frecarea continuă a materialului de sfărîmat între bilele sau barele din tobă. Rezultă materiale sub formă de pulbere sau pastă.

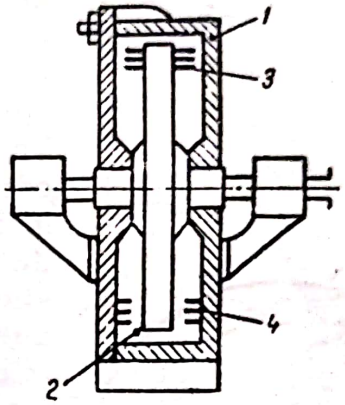


Fig. 46. Moară coloidală.

4) **Mori coloidale.** Morile coloidale (fig. 46) sînt constituite dintr-o carcasă cilindrică *1*, în care se învîrtește cu viteză foarte mare un disc *2*, prevăzut cu dinți *3*, ce trec printre dinții *4* fixați pe carcasă. Materialul este adus în moară sub formă de suspensie și după ce este fin măcinat se evacuează.

Morile coloidale se folosesc atît la măcinarea fină cît și pentru obținerea suspensiilor coloidale și emulsiilor la prelucrarea caolinului, grafitului, emailurilor, cernelurilor și lacurilor etc.

2. CLASAREA

Materialele rezultate în operațiile de sfărîmare sînt întotdeauna amestecuri de diferite granulații. Pentru obținerea unui produs finit de o anumită granulație este necesară separarea amestecurilor în clase după mărimea particulelor — *clasarea* lor.

Clasarea se poate realiza prin două metode diferite:

— pe baza diferenței de dimensiune — clasarea volumetrică;

— pe baza diferenței dintre vitezele limită de cădere în fluide a granulelor de diferite dimensiuni — clasare simptotică sau gravimetrică.

Scanned with OKEN Scanner

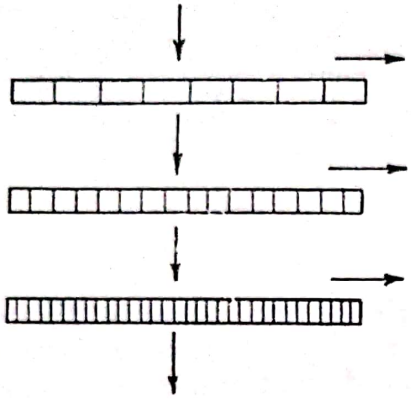


Fig. 47. Clasare volumetrică prin refuz.

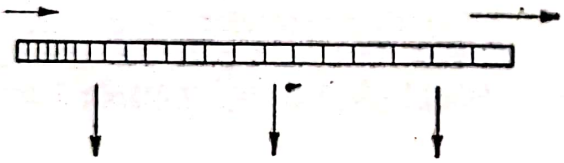


Fig. 48. Clasare volumetrică prin trecere.

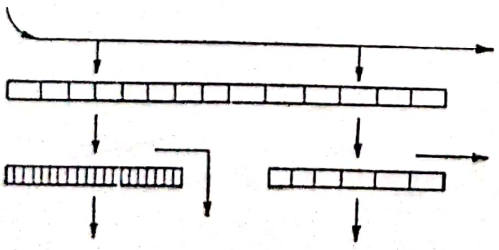


Fig. 49. Clasare volumetrică mixtă.

a. Clasarea volumetrică

Se face pe grătare, ciururi sau site, clasele obţinute conţinînd bucăţi de dimensiuni cuprinse între anumite limite.

Maşinile pentru clasat constau, în principiu, dintr-o suprafaţă perforată, pe care circulă materialul pentru clasat. Grăunţii mai mici decît ochiurile grătarului sau ciurului vor trece prin acestea constituind t r e c e r e a, iar cele mai mari vor rămîne pe grătar sau ciur constituind *refuzul*.

Dacă într-o instalaţie de clasare sînt montate un număr de n grătare sau site cu dimensiunile ochiurilor diferite se obţin $n + 1$ clase.

Clasarea volumetrică poate fi realizată în trei moduri: prin refuz, prin trecere şi mixt.

1) **Clasarea prin refuz** (fig. 47). Materialul este adus pe suprafaţa de ciuruire cu ochiurile cele mai mari; aici se obţine un refuz şi trecerea care ajunge pe o suprafaţă de ciuruire cu ochiuri mai mici, unde de asemenea rezultă un refuz şi altă trecere, şi aşa mai departe. În acest caz, clasele rezultate sînt refuzuri, cu excepţia ultimei, care constituie trecerea prin suprafaţa de ciuruire cu ochiurile cele mai mici.

Acest sistem prezintă avantaje, care decurg din faptul că materialul mare este eliminat de la început; uzura redusă a ciururilor, suprafaţa cea mai robustă suportînd cantitatea cea mai mare de clasat.

2) **Clasarea prin trecere** (fig. 48). Suprafeţele de clasare sînt dispuse în prelungire. Materialul este adus

pe suprafaţa cu ochiurile cele mai mici. Refuzul rezultat trece în continuare pe suprafeţele de ciuruire cu ochiuri din ce în ce mai mari. Clasele obţinute sînt constituite din treceri, cu excepţia ultimei clase, care este refuzul suprafeţei cu ochiurile cele mai mari. Sistemul prezintă avantajul uşurinţei de acces la suprafeţele de ciuruit, pentru reparaţii şi întreţinere.

3) **Clasarea mixtă** (fig. 49) combină cele două metode precedente, pentru a folosi avantajele fiecăreia.

b. Aparate de clasare volumetrică

1) **Grătarele** (fig. 50) constau dintr-o serie de bare paralele, fixate între ele prin altele transversale aşezate la distanţe egale unele de altele (50 — 200 mm). Pentru a evita înţepenirea bucăţilor de material între bare, acestea au secţiunea trapezoidală, aşezată cu baza mică în jos.

După modul de funcţionare, grătarele sînt fixe şi mobile. Pentru a uşura circularea materialului pe grătarele fixe, acestea se aşază înclinat (30—50°).

Unul din tipurile de grătare mobile este cel cu bare mobile, la care, în fiecare moment, barele de ordin par sînt mişcate într-un sens, iar cele de ordin impar în sens contrar, cu ajutorul unui arbore cotit sau a unor excentrice. Datorită mişcării barelor (30—35 mişcări pe minut) şi a înclinaţiei de 10—12° clasarea este mult accelerată.

2) **Ciururile şi sitele** sînt table perforate ori ţesături metalice sau textile. Convenţional, denumirea de site este dată aparatelor de clasare cu ochiuri, ale căror diametre sau laturi sînt mai mici de 1 mm, iar aceea de ciururi aparatelor cu ochiuri avînd diametru sau laturi mai mari de 1 mm.

Ciururile şi sitele pot fi plane, avînd o mişcare oscilantă sau vibratorie şi cilindrice cînd execută o mişcare de rotaţie.

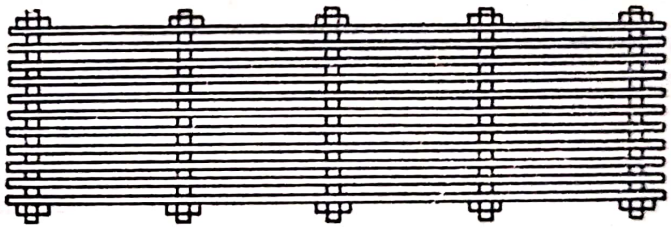


Fig. 50. Grătar.

Ciururile şi sitele oscilante sînt constituite din una sau mai multe rame (aşezate în etaje), pe care sînt aşezate suprafeţele de cernere şi din dispozitivul de acţionare cu excentric sau arbore cotit care produce mişcările oscilante (fig. 51).

Mişcarea suprafeţei de ciuruire răspîndeşte materialul pe această suprafaţă, imprimîndu-i saltul şi o viteză suficientă pentru ca materialul fin să treacă prin ochiuri, iar refuzul să îna-

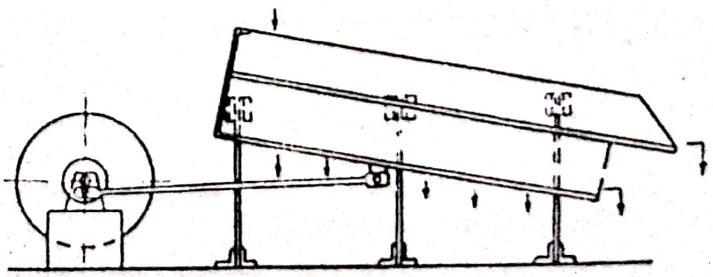


Fig. 51. Sită oscilantă cu două etaje.

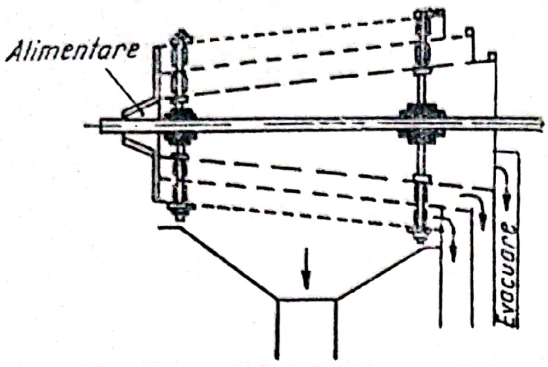


Fig. 52. Ciur rotativ cu mantale dispuse concentric.

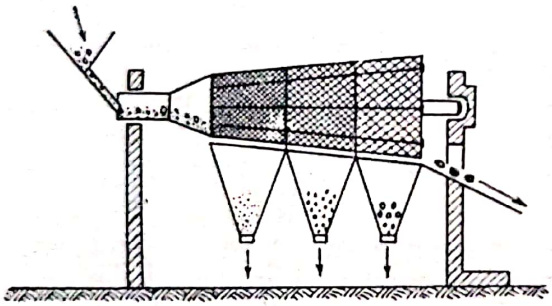


Fig. 53. Ciur rotativ cu mantale dispuse în prelungire.

inteze prin extremitatea de evacuare.

— *Ciururile şi sitele vibratoare* sînt dispozitive de clasare, care se caracterizează printr-o frecvenţă mare (600—3 000 oscilaţii pe minut) şi amplitudine mică (1,5—5 mm). Ele sînt acţionate prin excentrice montate solidar cu rama de cernere, care este sprijinită elastic (prin arcuri) pe postament.

Ciururile şi sitele vibratoare prezintă următoarele avantaje în comparaţie cu cele oscilante: randament bun de separare, consum redus de energie şi trepidaţii minime.

— *Ciururile rotative* au suprafaţa de cernere în formă de tambur, cu secţiune circulară sau poligonală.

Ciururile rotative se pot construi din mantale cu ochiuri de mărimi diferite, dispuse concentric (fig. 52) sau în prelungire (figura 53). Mantalele dispuse concentric au de obicei formă tronconică, iar axul lor se montează orizontal. Ciururile rotative cu mantale dispuse în prelungire se montează cu axul înclinat (2—9°) pentru uşurarea circulaţiei materialului.

c. Clasarea simptotică (gravimetrică)

Viteza cu care un corp este lăsat să cadă liber într-un fluid — numită viteză limită de cădere — depinde de greutatea corpului în fluid, de forma corpului de viteza de curgere şi viscozitatea fluidului. Pentru corpurile de aceeaşi formă, care cad în acelaşi fluid, viteza limită de cădere va depinde numai de dimensiunile şi greutatea lor. Dacă densitatea diferă puţin, viteza limită va depinde mai ales de dimensiunile corpului.

Reglînd viteza şi direcţia curentului de fluid se pot separa grăunţii cu viteză limită diferită în clase de grăunţi ce au aproape aceeaşi viteză limită de cădere.

Mediile de separare folosite de obicei sînt aerul şi apa, iar metodele şi aparatele se denumesc respectiv pneumatice şi hidraulice.

1) **Clasarea pneumatică.** În multe operaţii de măcinare, praful produs împiedică într-o mare măsură măcinarea. Îndepărtarea prafului şi clasa-

Scanned with OKEN Scanner

rea materialului măcinat se face foarte bine şi economic în clasoare pneumatice. Dintre acestea, următoarele au o răspîndire mai mare:

— *Clasorul cu curent orizontal de aer* (fig. 54), în care materialul intrînd printr-o deschidere *1* în camera *2* întîlneşte curentul de aer, care pătrunde printr-o altă deschidere *3* şi se separă într-o serie de compartimente *4*, în funcţie de fineţea particulelor. În primele compartimente se separă materialul mai mare şi apoi din ce în ce mai fin. Particulele foarte fine sînt evacuate o dată cu aerul prin deschiderea *5*.

— *Clasorul cu curent vertical de aer*, care lucrează datorită forţei gravitaţiei prin schimbarea de direcţie a curentului de aer cu praf în plan vertical.

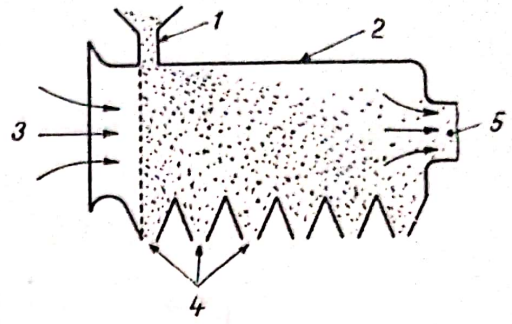


Fig. 54. Clasor pneumatic cu curent orizontal de aer.

2) **Clasarea hidraulică.** Separarea în clase a materialului se face sub acţiunea unui curent de apă fie prin cădere liberă, fie prin căderea stînjenită a granulelor.

Unul din aparatele frecvent folosite este hidrociclonul (figura 55), care funcţionează pe aceleaşi principii cu cicloanele pneumatice. El constă dintr-o manta cilindrică *1*, în care turbureala este introdusă tangenţial, şi o parte tronconică *2*, terminată cu un orificiu (reglabil) *3*, prin care se evacuează particulele de dimensiuni mai mari; particulele fine sînt evacuate central *4* la partea superioară a hidrociclonului.

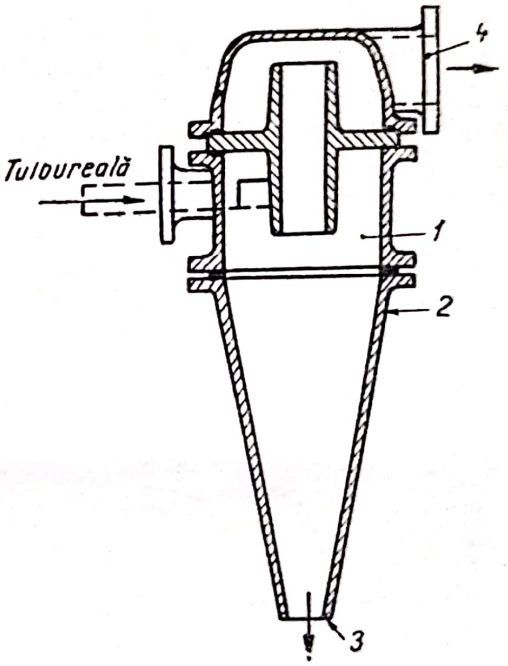


Fig. 55. Hidrociclon.

D. AMESTECAREA

Multe procese tehnologice din industria chimică necesită *amestecarea* diverselor materiale între ele. Viteza proceselor chimice şi fizice este cu atît mai mare, cu cît amestecul materialelor este mai uniform. Astfel, amestecarea serveşte la: accelerarea reacţiilor chimice, omogenizarea amestecurilor, dizolvare, spălare, schimbări fizice (cristalizare, floculare), obţinerea emulsiilor, îmbunătăţirea transmiterii căldurii etc.

Metodele şi aparatele de amestecare folosite depind de natura materialelor prelucrate, de starea lor de agregare şi de scopul urmărit.

Scanned with OKEN Scanner

1. AMESTECAREA GAZELOR

Gazele se amestecă de la sine datorită mişcării dezordonate a moleculelor. Uneori, pentru a accelera procesul *amestecării* se folosesc dispozitive speciale cu duze, injectoare, şicane, ventilatoare, suflante, care se montează pe circuitul gazelor.

2. AMESTECAREA ÎN MEDIU LICHID

La *amestecarea în mediu lichid* pot exista următoarele cazuri: amestecarea unui lichid cu un gaz, a unui lichid cu alt lichid şi a unui lichid cu un material solid (granule sau pulberi).

După modul de lucru se disting următoarele procedee de amestecare: pneumatică, prin circulaţia fluidelor şi mecanică.

a. Amestecarea pneumatică

Amestecarea pneumatică constă în introducerea unui gaz (sau a aburului) prin ţevi găurite la partea inferioară a recipientului în care se găseşte lichidul amestecat. Acest mod de amestecare se numeşte prin *barbotare*, iar dispozitivele în care se execută — *barbotoare*. Barbotarea gazelor antrenează porţiunile învecinate de lichid silindu-l să circule.

Amestecarea pneumatică se realizează şi cu ajutorul injectoarelor cu gaze sau a unor dispozitive care funcţionează pe principiul pompei.

Amestecarea prin barbotare este indicată mai ales cînd are loc o reacţie între gaz şi lichid sau absorbţia gazului în lichid.

Amestecarea prin barbotare de abur este raţională cînd este necesară şi încălzirea lichidului.

b. Amestecarea prin circulaţia fluidelor

Amestecarea prin circulaţia fluidelor are loc cînd în aceeaşi conductă se debitează simultan mai multe fluide. Eficacitatea amestecării va depinde de turbulenţa curgerii şi de drumul parcurs.

Pentru o amestecare cît mai eficace între lichide şi gaze se folosesc coloane cu şicane, coloane cu talere şi coloane sau turnuri cu umplutură, în care circulaţia gazelor şi lichidelor se face în contracurent (gazele intră pe la partea inferioară a coloanei, iar lichidele pe la partea superioară).

Scanned with OKEN Scanner

c. Amestecarea mecanică

Amestecarea mecanică constă în rotirea în interiorul lichidului a unui dispozitiv de agitare — numit agitator — format dintr-un arbore (fig. 56), pe care sînt fixate brațe *a*, elice *b*, benzi *c* etc., cu ajutorul unui motor electric.

Vasele în care are loc amestecarea sînt prevăzute deseori cu dispozitive de răcire sau încălzire (serpentine interioare sau manta exterioară), după specificul reacției sau operației care are loc în timpul agitării.

3. AMESTECAREA ÎN MEDIU SOLID (PULBERI, GRANULE SAU PASTE)

În industria chimică se prelucrează deseori materiale care se prezintă sub formă de pulberi, granule sau paste de consistență mai mică sau mai mare, produsul finit fiind deseori un amestec al acestor materiale.

Alegerea aparatelor de amestecare se face în funcție de natura materialului.

Pentru amestecarea pulberilor și granulelor se folosesc următoarele aparate și dispozitive.

1) **Amestecătorul cu tambur orizontal,** care se aseamănă cu o moară cu bile. În locul bilelor se găsesc uneori șicane sau un ax cu raclete. Amestecarea se realizează fie prin rotirea tamburului, fie prin rotirea axului cu raclete montat în interior.

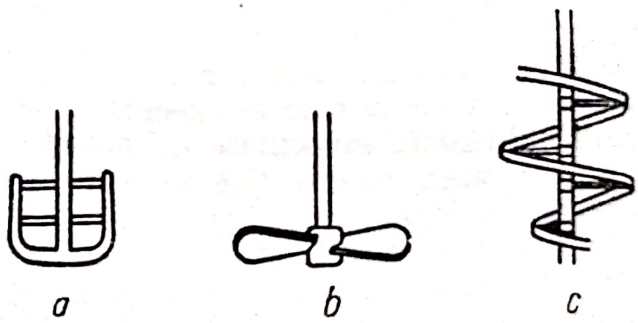


Fig. 56. Tipuri de amestecătoare (agitatoare).

2) **Amestecătorul cu ax oblic** este un tambur elipsoidal, montat pe un arbore înclinat (fig. 57). Se pot folosi și vase cilindrice (de exemplu un butoi), dacă se montează pe un arbore orizontal care nu coincide cu axa lor geometrică.

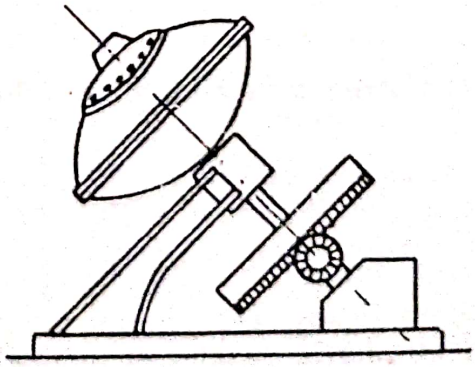


Fig. 57. Amestecător cu ax oblic.

3) **Amestecătorul cu șurub elicoidal** (fig. 31), folosit pentru transport, realizează în același timp și amestecarea materialelor sub formă de pulbere, granule sau paste.

Pentru amestecarea pastelor se folosesc frecvent următoarele utilaje:

4) **Malaxorul,** care este format dintr-o carcasă cilindrică, în care

se rotesc unul sau doi arbori (în sens contrar) în formă de Z, ce provoacă frămîntarea pastei.

5) **Valţul** de amestecare constă din doi cilindri, care se rotesc în sensuri opuse. Cilindrii pot fi răciţi sau încălziţi în interior, după cum o cer condiţiile de lucru. Este utilizat mai ales în industria cauciucului la obţinerea amestecurilor de cauciuc.

E. SEPARAREA SISTEMELOR ETEROGENE

Prin sistem eterogen se înţelege un amestec neomogen, format din două faze (ceaţa, fumul, turbureala). Una din faze constituie mediul de dispersie, denumit fază externă, iar cealaltă fază dispersă, denumită şi fază internă. În tabela 6 sînt date cîteva exemple de sisteme eterogene.

Tabela 6

Sisteme eterogene

Sistem	Fază dispersantă	Fază dispersă
Ceaţă	Gaz	Lichid
Fum	Gaz	Solid
Spumă	Lichid	Gaz
Emulsie	Lichid	Lichid
Suspensie	Lichid	Solid

Sistemele eterogene se întîlnesc fie ca materii prime, fie în cursul proceselor tehnologice propriu-zise.

Separarea amestecurilor eterogene poate avea ca scop recuperarea mediului dispers, valoros şi îndepărtarea impurităţilor sau recuperarea fazei disperse valoroase şi, în unele cazuri, cînd ambele faze sînt valoroase, izolarea lor pentru prelucrarea mai departe.

1. PURIFICAREA GAZELOR

Particulele solide pot fi separate din gaze prin depunerea sub acţiunea forţei gravitaţiei, sub acţiunea forţei centrifuge, datorită inerţiei, prin spălare, prin filtrare sau prin purificare electrostatică.

Scanned with OKEN Scanner

a. Aparate pentru purificarea gazelor prin sedimentare și contrifugare

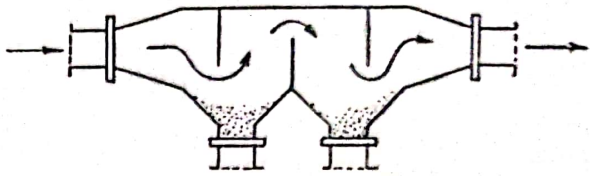


Fig. 58. Conductă de sedimentare.

1) **Conducta de sedimentare** (fig. 58), cel mai simplu dispozitiv de purificare a gazelor de praf, este o porțiune de conductă cu diametrul mai mare decît restul conductei de transport, prevăzută cu pereți despărțitori verticali, ce au rolul de a mări drumul gazului și a-i micșora viteza provocînd depunerea prafului sub acțiunea forței gravitaționale. Din loc în loc, conducta este prevăzută cu guri pentru îndepărtarea prafului depus.

2) **Camere de desprăfuire** (fig. 59), construite după același principiu cu conductele de sedimentare, sînt prevăzute cu palete sau cu șicane, care au rolul de a sili gazul să parcurgă un drum cotit, în care particulele solide ce însoțesc gazul se lovesc de pereți, își pierd din viteză și cad la fundul camerei.

3) **Ciclonul** (fig. 60) este un aparat pentru separarea prafului dintr-un curent de gaz, sub acțiunea forței centrifuge și gravitaționale. Gazele cu praf, intrînd tangențial în mantaua cilindrică *1* prin racordul *3*, capătă o mișcare de vîrtej. Datorită forței centrifuge particulele solide sînt proiectate pe pereții ciclonului *2* de unde cad, iar gazele purificate ies prin deschiderea centrală *4* pe sus.

b. Aparate pentru purificarea umedă a gazelor

Cînd este posibilă umezirea și răcirea gazelor se poate folosi purificarea lor prin spălare. Spălarea se realizează în aparate care în principiu constau dintr-un pulverizator pentru lichidul de spălare și un amestecător. Particulele solide umezite se depun, iar gazul purificat se evacuează. Lichidele pentru spălare se aleg astfel ca gazele să nu fie solubile în ele.

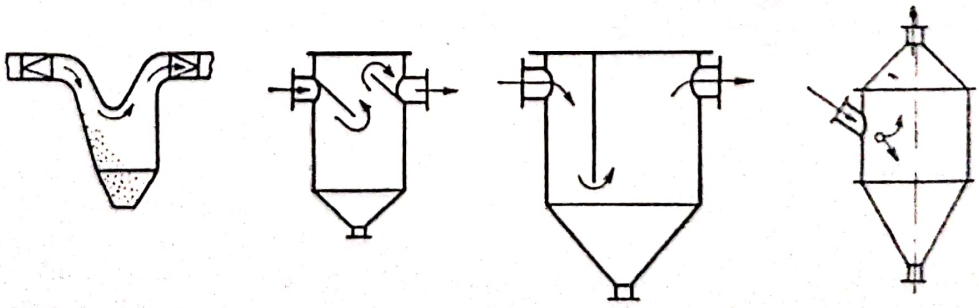


Fig. 59. Camere de desprăfuire cu șicane.

Scanned with OKEN Scanner

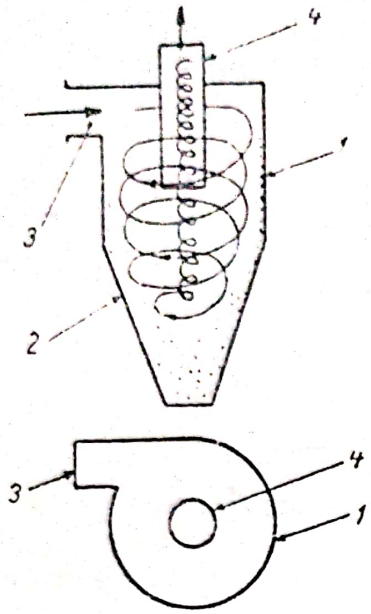


Fig. 60. Ciclon.

c. Aparate pentru purificarea gazelor prin filtrare

În aceste aparate, purificarea gazelor se realizează prin trecerea lor prin medii poroase care reţin praful. Ca medii poroase se folosesc:

— materiale ceramice (porţelan, porolit, sticlă sinterizată etc., sub formă de plăci);

— site metalice cu materiale fibroase între ele (vata de sticlă, azbestul etc.);

— straturi filtrante (formate din materiale granulare cu nisip, pietriş etc.);

— materiale textile (în formă de saci).

Dintre acestea, cel mai frecvent folosite sînt *filtrele cu saci* şi *filtrele electrice*.

1) **Filtrul cu saci cu acţiune periodică** (fig. 61), în care gazul intră printr-un colector *1* cu viteză redusă, în sacii de filtrare *2*, unde praful este reţinut, iar gazul este lăsat să treacă prin ţesătură. Praful depus se scutură cu ajutorul camelor *3* pe banda transportoare *4*, care-l duce într-un colector. Perioada de filtrare este urmată de o perioadă mai scurtă de curăţire a sacilor în care se suflă gaz în sens invers filtrării. Pentru temperaturi pînă la 60—65° se folosesc saci de bumbac, iar pentru temperaturi pînă la 80—90°, saci de lînă. Pentru medii corosive se folosesc ţesături din fibre sintetice. Pe acelaşi principiu s-au construit şi filtre cu saci cu acţiune continuă.

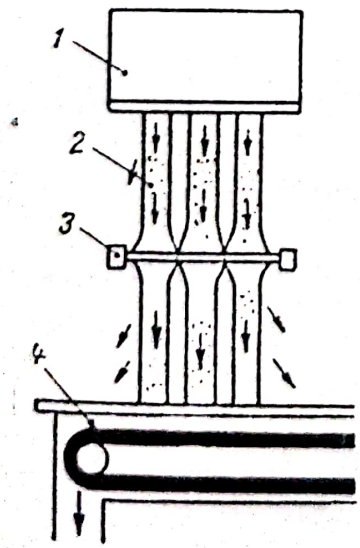


Fig. 61. Filtru cu saci.

2) **Filtre electrice.** Purificarea electrostatică se bazează pe ionizarea gazelor, care la rîndul lor transmit sarcini electrice particulelor suspendate.

În principiu, un filtru electric (fig. 62) constă dintr-un tub metalic *1*, pus în legătură cu unul din polii electrici ai unui generator de curent continuu, şi dintr-un conductor metalic *2*, care se găseşte în interiorul tubului şi izolat de acesta. Conductorul metalic este legat la celălalt pol al generatorului. Între conductor şi tub se creează o diferenţă mare de potenţial (35 000—70 000 V). Gazul impurificat este trecut prin interiorul tubului de jos în sus. Particulele solide se ionizează şi sînt atrase de pereţii tubului unde se

descarcă şi cad, adunîndu-se la partea inferioară a tubului.

În mod curent sînt utilizate două sisteme de filtre electrice: tubular şi cu plăci. La filtrele electrice cu plăci electrozii sînt formaţi din plăci sau site, dispuse paralel în planuri verticale. Gazele circulă de jos în sus printre plăci sau site; praful depus pe plăci cade în urma scuturării lor.

Purificarea electrostatică prezintă următoarele avantaje:

— grad de purificare foarte avansat (96—99%);

— se pot purifica şi gaze calde (pînă la 600°) sau corosive;

— este posibilă automatizarea completă a procesului.

Consumul de energie electrică variază între 0,1 şi 0,8 kW pentru 1 000 m³ gaz.

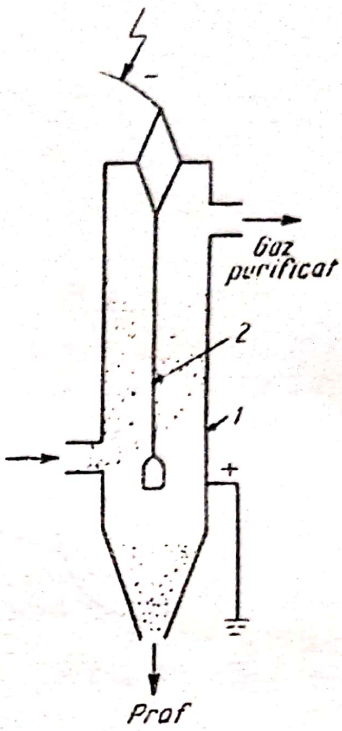


Fig. 62. Schema de principiu a unui electrofiltru.

2. PURIFICAREA LICHIDELOR

Dintre sistemele eterogene lichide, în industria chimică se întîlnesc frecvent suspensiile. Separarea emulsiilor şi spumelor nu vor fi tratate separat, urmînd ca aceste procese să fie descrise în măsura necesităţii înţelegerii unor procese tehnologice, la locul respectiv.

Suspensiile sînt sisteme lichide neomogene, formate dintr-o fază dispersantă lichidă şi o fază dispersată solidă. Ele se caracterizează prin concentraţia fazei solide şi gradul ei de dispersie, adică prin cantitatea şi dimensiunile particulelor solide în suspensie.

După gradul de dispersie al fazei solide se deosebesc:

— suspensii grosiere, cu particule solide peste 100 μ;

— suspensii fine, cu particule de 0,5—100 μ;

— suspensii turburi, cu particule de 0,1—0,5 μ;

— soluţii coloidale, cu particule de dimensiuni cuprinse între 0,1 μ şi mărimea moleculelor.

Sistemele lichide eterogene se pot separa prin decantare, filtrare şi centrifugare.

a. Sedimentarea şi decantarea

Sedimentarea este operaţia de separare a unei suspensii în fazele ei, sub acţiunea diferenţială a gravităţii asupra fazelor de grutăţi specifice diferite. Dacă greutatea specifică a fazei disperse este mai mare decît a mediului de dispersie, particulele dispersate sedimentează la fundul vasului şi invers,

Scanned with OKEN Scanner

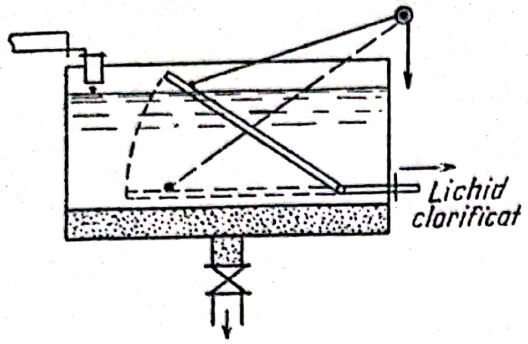


Fig. 63. Decantor simplu cu sifon basculant.

dacă particulele dispersate au o greutate specifică mai mică, ele se ridică la suprafață.

Decantarea este operația de îndepărtare a lichidului (a decantatului) după sedimentare.

În funcție de interesul pe care-l prezintă cele două faze, denumirea operației de separare este de *sedimentare*, cînd ambele faze sînt prețioase, *îngroșare*, cînd interesează faza solidă, și de *clarificare* sau *limpezire*, cînd faza lichidă este aceea care interesează.

Instalațiile în care se realizează decantarea se numesc *decantoare*. După modul lor de funcționare, decantoarele pot fi cu funcționare discontinuă, semicontinuă sau continuă.

1) **Decantoarele cu funcționare discontinuă** sînt bazine de formă cilindrică sau paralelipipedică (fig. 63), în care suspensia este lăsată un timp necesar pentru sedimentare. După terminarea sedimentării, lichidul clarificat este decantat printr-un sifon basculant, situat mai sus de stratul depus.

2) **Decantorul cu funcționare semicontinuă** este de obicei un bazin dreptunghiular, cu fundul înclinat (fig. 64). Suspensia intră prin conducta *1* într-o cameră de distribuție *2*, din care trece peste un perete *3* în decantorul cu fundul înclinat spre camera de distribuție. După limpezire apa deversează peste pragul *4* în camera de colectare *5*. Decantorul poate avea și un dispozitiv mecanic *7* pentru curățirea nămolului. Nămolul se colectează în groapa *6*, de unde se poate elimina intermitent sau chiar continuu. Alimentarea cu suspensie se face continuu.

Decantorul vertical (fig. 65) este un recipient cilindric vertical cu fund conic. Suspensia introdusă prin tubul central *1* ajunge la fundul decantorului unde își schimbă sensul de curgere, ridicîndu-se încet prin porțiunea

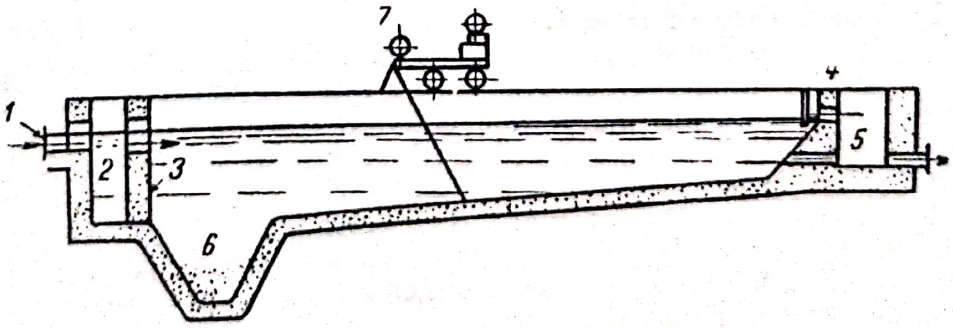


Fig. 64. Decantor cu funcționare semicontinuă.

inelară în mantaua *2*. Are loc depunerea nămolului, iar lichidul clarificat deversează în rigole *3* şi se elimină prin conducta *4*.

Decantoarele verticale pot funcţiona continuu sau discontinuu. Se folosesc în instalaţii de dedurizare a apei şi de aceea la intrarea apei în decantor se adaugă reactivi de precipitare a cationilor de calciu şi magneziu şi coagulanţi pentru aglomerarea particulelor.

3) **Decantoare cu funcţionare continuă.** Aceste decantoare sînt astfel construite, încît se poate regla viteza de circulaţie a suspensiei, pentru a permite depunerea particulelor solide înainte de evacuarea fazei lichide din aparat. Dintre decantoarele cu funcţiune continuă cel mai simplu este decantorul conic (fig. 66). Rezervorul conic *1* este alimentat de la jgheabul *2* prin pîlnia *3* şi prin tubul central *4*, în care se află un inel plutitor *5*, care linişteşte curentul de lichid înaintea intrării lui în decantor. Apa limpezită se colectează circular, prin rigola *6*, iar precipitatul este evacuat continuu prin sifonul *7*.

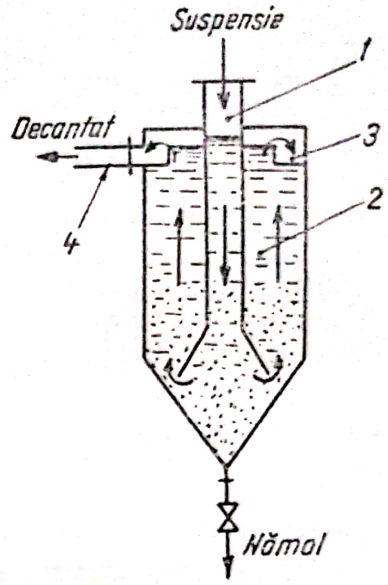


Fig. 65. Decantor vertical.

b. Filtrarea

Filtrarea este operaţia de separare a fazelor unui amestec eterogen solid-fluid, prin trecerea lui prin straturi filtrante care reţin faza solidă. Aici se va trata numai separarea sistemelor eterogene lichid-solid; separarea sistemelor gaz-solid a fost tratată anterior (v. pag. 97).

Filtrarea în comparaţie cu sedimentarea şi centrifugarea prezintă avantajul că nu este condiţionată de diferenţa dintre greutăţile specifice ale fazelor care se separă.

Particulele în suspensie neavînd dimensiuni egale, pe mediul filtrant (o ţesătură) se depun particule cu dimensiuni mari între care intră particule cu dimensiuni mici, luînd naştere un strat compact, pentru străbaterea căruia este necesară o presiune mult mai mare. De aceea, periodic filtrul se desfundă prin trecerea de lichid sau aer sub presiune în sens invers.

Viteza de filtrare depinde de felul suspensiei (granulometrie, concentraţie, modul de obţinere,

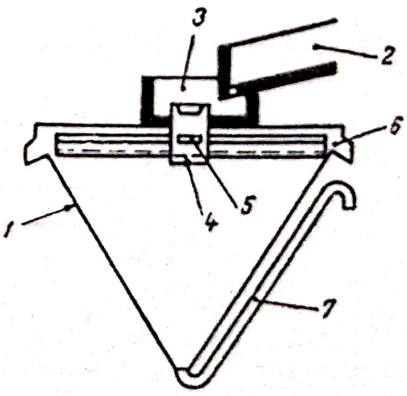


Fig. 66. Decantor conic.

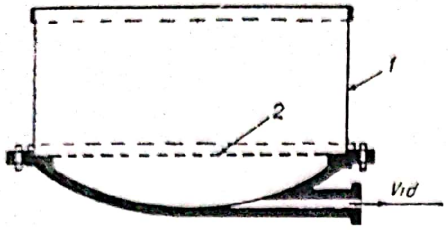


Fig. 67. Filtru nuce.

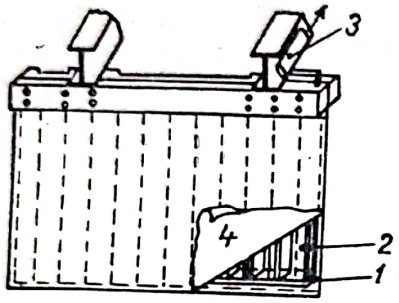


Fig. 68. Element filtrant vertical.

natura fazei solide şi a fazei lichide), de materialul filtrant (dimensiunea porilor, grosimea stratului filtrant), presiunea de filtrare şi temperatura de filtrare (care influenţează viscozitatea lichidului).

Natura şi granulometria precipitatului determină diametrul capilarelor formate în precipitat. Astfel, suspensiile sferoidale dau precipitate mai permeabile decît cele în formă de foiţă, iar suspensiile formate din particule mai mari filtrează mai uşor decît cele formate din particule mai mici. De aceea, unor suspensii li se adaugă coagulant, care formează flocoane mari.

În general, operaţia de filtrare are loc în patru etape:

— reţinerea particulelor solide de către suprafaţa filtrantă. La începutul acestei etape, filtratul este de obicei turbure şi trebuie recirculat;

— reţinerea precipitatului de către stratul de precipitat depus. Suprafeţei filtrante îi rămîne doar rolul de suport;

— spălarea precipitatului pentru îndepărtarea soluţiei-mame;

— îndepărtarea precipitatului depus pe filtru şi regenerarea suprafeţei filtrante prin desfundarea porilor (trecerea unui curent de lichid sau aer în sens invers filtrării).

Aparatele folosite pentru filtrare, numite filtre, pot funcţiona discontinuu sau continuu.

1) **Filtrele cu funcţionare discontinuă** pot fi cu strat filtrant granular sau cu strat filtrant din ţesătură.

Filtrele cu strat filtrant granular pot avea mediul filtrant din nisip (pentru apă, acizi şi săruri), marmură sau calcar (pentru soluţii alcaline), antracit (pentru apă) sau cărbune de lemn (pentru lichide care conţin gudroane).

Filtrele cu nisip se folosesc mai ales pentru apă (v. fig. 15). Acestea pot fi „lente" sau „rapide", în funcţie de granulaţia nisipului folosit.

Fitrele cu strat filtrant din ţesătură. Natura fibrelor folosite la confecţionarea ţesăturii determină rezistenţa ei la agenţii chimici, grosimea firului, felul ţesăturii şi prelucrarea ulterioară determină porozitatea ei.

Dintre filtrele care folosesc strat filtrant din ţesătură, cel mai simplu este filtrul nuce.

Filtrul nuce (fig. 67) lucrează periodic sub influenţa vidului. Este un recipient cilindric sau paralelipipedic *1*, avînd la o mică distanţă de fund un al doilea fund *2*, găurit sau poros, care susţine sau constituie suprafaţa filtrantă, despărţind spaţiul superior unde se aduce suspensia de spaţiul inferior, unde se adună filtratul. Filtrul funcţionează datorită pre-

Scanned with OKEN Scanner

siunii coloanei de lichid ce se introduce deasupra suprafeței filtrante și vidului care se creează (cu un sistem de produs vid) sub suprafața filtrantă.

Îndepărtarea precipitatului de pe suprafața filtrantă se face manual. Pentru evitarea acestei manopere s-au construit filtre nuce, cu dispozitiv de răsturnare fie a întregului aparat, fie numai a plăcii filtrante. De asemenea, pentru mărimea capacității de filtrare și economisirea spațiului s-au construit filtre nuce cu suprafețe de filtrare suprapuse (în etaje) și filtre carusel constituite din mai multe cuve, dispuse radiar față de un ax în jurul cărora se rotesc și prin care se asigură vidul necesar. La acest ultim filtru, cele patru etape se petrec automat. Fiecare cuvă în parte lucrează periodic, iar filtrul în ansamblu lucrînd continuu.

Filtre cu elemente filtrante verticale. Cel mai simplu filtru din acestă categorie este filtrul cu saci (fig. 68). El este format dintr-o țeavă găurită, de care atîrnă șipci sau lanțuri de distanțare *1*, sau un cadru de țeavă găurită *2* cu șipci transversale pentru distanțare, care se îmbracă într-un sac de material textil *4* de formă corespunzătoare. Țevile găurite sînt legate de o conductă colectoare *3* comună mai multor saci, așezați paralel și vertical. Întreg blocul de saci se afundă în suspensia de filtrat și se leagă colectorul la un sistem de vid, deoarece filtrele cu saci funcționează prin aspirație. Precipitatul rămîne pe partea exterioară a sacilor, iar lichidul trece prin saci la colector. Cînd filtrarea devine anevoioasă din cauza stratului prea gros de precipitat, sistemul menținut sub depresiune este trecut în alt rezervor unde se spală. Apoi, blocul de elemente cu precipitatul spălat și uscat (supt) este introdus într-un rezervor, unde precipitatul este desprins prin suflare cu aer, abur sau un curent de apă, în sensul invers sensului de filtrare.

Filtrul presă este un aparat de filtrare care lucrează periodic sub influența presiunii (0,3—0,4 at). Este constituit (fig. 69) din 25—60 de plăci (*1* și *b*) și rame (*2* și *c*), de la 450×450 mm pînă la 900 × 900 mm. Între plăci

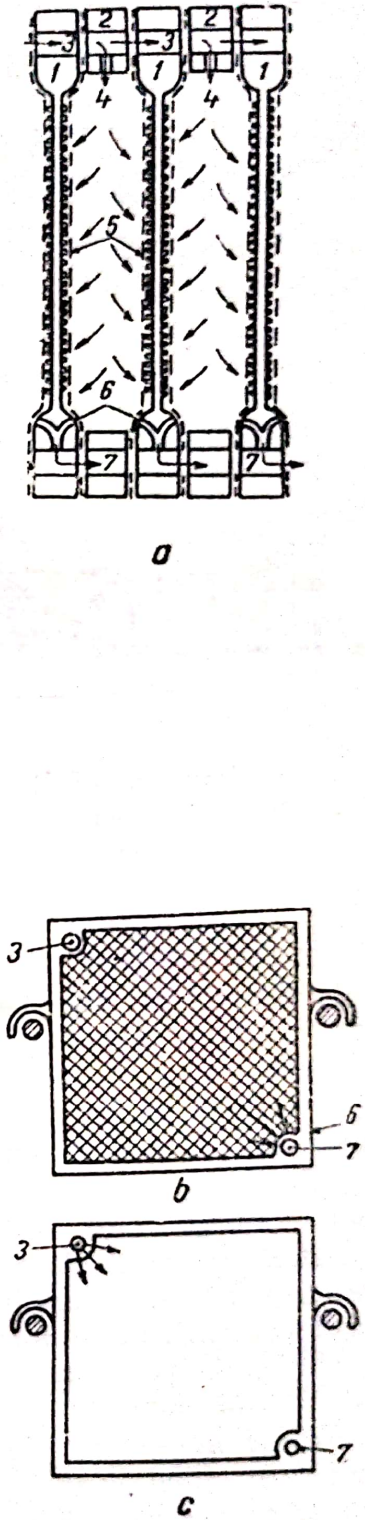


Fig. 69. Filtru-presă : *a* — secțiune transversală ; *b* — placă (vedere) ; *c* — ramă (vedere).

și rame alternativ se așază pînzele filtrante *5*. Plăcile și ramele sînt prevăzute cu găuri, care la asamblare formează canalul de alimentare *3* și de evacuare a filtratului *7*. Plăcile și ramele dispuse alternativ și cu pînză de filtrare între ele se strîng bine pentru etanșare, cu ajutorul unui dispozitiv cu melc sau hidraulic. Se introduce apoi suspensia prin orificiile *4* din canalul de alimentare *3*, în spațiile din cadrul ramelor unde se adună precipitatul, iar filtratul se evacuează prin șanțurile de pe placă în canalul de evacuare *6*. Spălarea care se face introducînd apa prin canalul de alimentare este defectuoasă din cauza neomogenității stratului de precipitat. Turtele de material solid filtrat se elimină periodic, întrerupînd funcționarea filtrului.

2) **Filtre cu funcționare continuă.** La aceste filtre, etapele filtrării se realizează continuu. Construcția lor fiind costisitoare se folosesc numai cînd se cere filtrarea unor cantități mari de suspensii concentrate. Dintre tipurile de filtre continui realizate cel mai important pentru practică este filtrul celular rotativ.

Filtrul celular rotativ (fig. 70) este construit dintr-un tambur rotativ *1*, format din doi cilindri coaxiali, orizontali; cilindrul exterior este perforat și acoperit cu o pînză filtrantă *3*. Spațiul dintre cei doi cilindri este împărțit prin pereți radiali, care formează 6—20 de celule *2*, care pot funcționa succesiv și independent ca un filtru nuce.

Tamburul se găsește scufundat în cuva *8*, alimentată prin conducta *10* cu suspensia de filtrat. Pentru a nu sedimenta, suspensia este continuu agitată. Coaxial cu tamburul este montat un arbore (cilindru) *5*, care reunește conductele de legătură *4* între celule și capul de distribuție *7*. Acesta se leagă succesiv la instalația de vid sau de aer comprimat. Celulele din sectorul tamburului scufundat în cuva *8* se găsesc întotdeauna legate la vid. Din această cauză, suspensia se filtrează, filtratul se evacuează prin conductele interioare, iar precipitatul se depune sub forma unui strat pe pînza filtrantă. Datorită rotației tamburului (acționat prin intermediul roții dințate *6*), celulele ies din cuvă, rămânînd însă în continuare sub vid. Aerul aspirat antrenează cît mai mult din lichidul rămas în precipitat. În

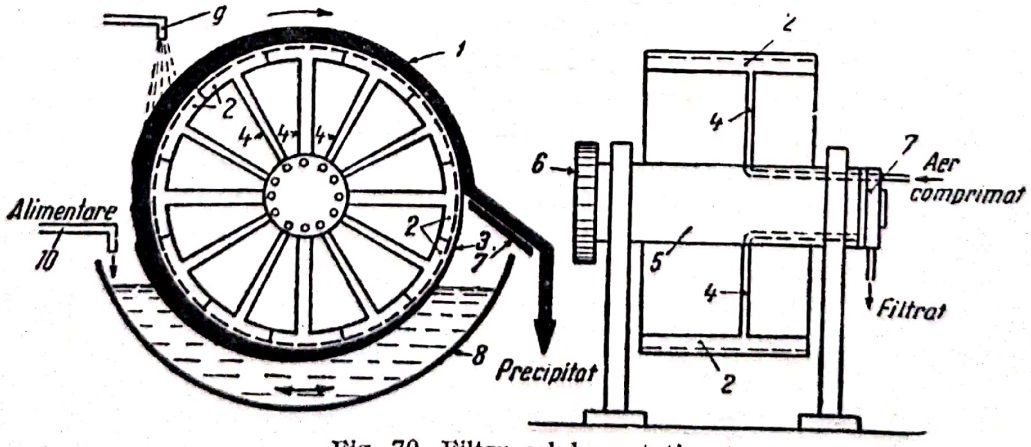


Fig. 70. Filtru celular rotativ.

faza următoare, precipitatul este spălat cu apă de la un duş *9* şi din nou zvîntat, prin aspirarea aerului din el. Înainte ca celula respectivă să intre din nou în cuvă, se desprinde precipitatul cu ajutorul aerului comprimat, trimis din interior spre exterior, şi a unui cuţit *7*. Aerul desfundă totodată porii filtrului, pregătindu-l pentru o nouă filtrare.

Astăzi se construiesc filtre celulare rotative perfecţionate, care sînt prevăzute cu rulouri ce apasă şi conduc o pînză, cu rolul de a egaliza suprafaţa precipitatului, a produce o stoarcere a lui şi a-i astupa porii care s-au format anterior prin aspiraţia aerului.

Pentru uşurarea desprinderii de pe pînza filtrantă, mai ales a precipitatelor fine se întind pe suprafaţa tamburului sfori la distanţe egale, care, la un punct al tamburului, părăsesc pînza filtrantă desprinzînd stratul de precipitat.

c. Centrifugarea

Centrifugarea este operaţia de separare a componenţilor sistemelor eterogene lichide prin forţele centrifuge care acţionează asupra lor.

Forţa centrifugă C a unui corp de masă m care se mişcă pe o traiectorie curbă de rază R cu viteza v este dată de relaţia:

$$C = m\frac{v^2}{R}.$$

În cazul mişcării circulare, relaţia devine:

$$C = mw^2R = m(2\pi n)^2R,$$

în care w este viteza unghiulară, iar n turaţia.

Comparînd ecuaţiile de mai sus cu ecuaţia care exprimă forţa gravitaţiei pămînteşti $G = mg$, se poate considera că valoarea $\frac{v^2}{R}$ sau w^2R este acceleraţia normală în direcţia razei particulei în mişcarea de rotaţie.

Din relaţia de mai sus, se vede că valoarea forţei centrifuge este cu atît mai mare, cu cît turaţia este mai mare, şi este proporţională cu raza de rotaţie şi cu greutatea corpului.

În timpul separării prin centrifugare sistemul se găseşte concomitent şi sub acţiunea cîmpului de forţe gravitaţional. Forţele centrifuge acţionează într-un plan normal pe axa de rotaţie, formînd un unghi variabil (de la 0 la 180°) cu direcţia de acţionare a cîmpului de forţe gravitaţional în funcţie de tipul centrifugelor (cu arbore vertical sau orizontal).

Raportul dintre intensităţile celor două cîmpuri, egal cu raportul dintre acceleraţiile respective, este denumit *factor de eficacitate* şi este dat de relaţia:

$$Z = \frac{C}{G} = \frac{v^2}{R} = \frac{\omega^2 R}{g} = \frac{4\pi^2}{g} n^2 R.$$

Scanned with OKEN Scanner

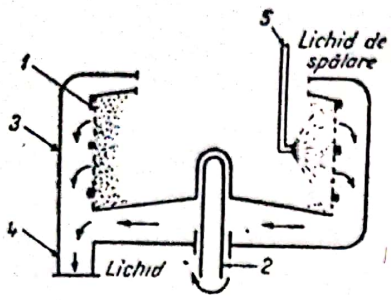


Fig. 71. Centrifugă cu transmisie la partea inferioară.

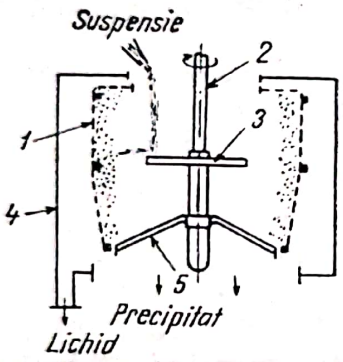


Fig. 72. Centrifugă suspendată.

Factorul de eficacitate are valori între 1 300 şi 500, în funcţie de construcţia centrifugelor.

Forţele centrifuge sînt cu mult mai mari decît cele obţinute prin presiune la filtrare şi fac posibilă separarea suspensiilor foarte fine, care înfundă repede un filtru obişnuit.

După modul de funcţionare se disting două feluri de centrifuge: cu funcţionare discontinuă şi cu funcţionare continuă.

1) **Centrifuge cu funcţionare discontinuă.** Pot avea transmisia la partea inferioară sau la partea superioară (centrifuge suspendate).

— *Centrifugele cu transmisia la partea inferioară* (fig. 71) sînt formate dintr-un tambur perforat *1*, care este fixat pe arborele de rotire *2*, ce-l roteşte cu o turaţie mare în interiorul mantalei de protecţie *3*. Pe tambur se fixează o pînză filtrantă care reţine precipitatul, filtratul evacuîndu-se prin conducta *4*. Conducta de stropire *5* serveşte pentru spălarea precipitatului. Acţionarea centrifugii se face cu ajutorul unui motor electric, prin intermediul unor roţi şi curele de transmisie. Descărcarea precipitatului se face periodic manual. Aceste centrifuge sînt recomandate pentru materiale care necesită o durată lungă de centrifugare şi spălare la turaţia de regim.

— *Centrifugele suspendate* (fig. 72) au sprijinul deasupra centrului de greutate, din care cauză sînt mai uşor de echilibrat şi mai puţin sensibile la sarcini neregulate. Încărcarea lor se face cu rotorul în mişcare, iar descărcarea materialului se face automat sub greutatea proprie. Tamburul centrifugii *1*, suspendate de arborele său *2*, cu ajutorul spiţelor *5*, nu are fund, iar la partea inferioară este uşor conic; este îmbrăcat într-o carcasă *4*. Pe arborele centrifugii *2* este fixat un disc *3*, care serveşte la distribuirea uniformă a suspensiei în timpul încărcării. Precipitatul rămîne aderent la pereţi cîtă vreme centrifuga este în turaţie de regim; cînd turaţia scade, forţa centrifugă micşorîndu-se, precipitatul se desprinde şi cade.

Centrifugele cu funcţionare discontinuă consumă o cantitate mare de energie la pornire, au o uzură mare din cauza bătăilor şi un randament necorespunzător datorită întreruperilor dese pentru golire-încărcare-curăţire. De aceea s-au construit centrifuge cu funcţionare continuă.

2) **Centrifuge cu funcţionare continuă.** Alimentarea şi îndepărtarea (prin împingere pulsantă) a precipitatului ca şi spălarea au loc continuu într-un tambur orizontal. Aceste centrifugi cu productivitate mare, dar care dau un filtrat tulbure sînt indicate pentru suspensii uşor filtrabile.

Scanned with OKEN Scanner

F. OPERAŢII TERMICE ŞI DE DIFUZIE

Majoritatea proceselor tehnologice nu se pot desfăşura în afara efectelor termice de încălzire sau răcire întîlnite în operaţii ca: *evaporarea, condensarea, cristalizarea, adsorbţia, absorbţia, distilarea* şi *rectificarea* şi în reacţiile exoterme sau endoterme unde trebuie asigurată temperatura optimă desfăşurării lor.

În procesele industriale, încălzirea sau răcirea se poate realiza direct, prin amestecarea a două corpuri (unul cald şi altul rece), sau indirect, prin intermediul unei suprafeţe, numită suprafaţă de schimb de căldură. Această suprafaţă este de obicei un perete metalic.

Transmiterea căldurii se face conform legilor termodinamicii, fără consum de energie, de la corpul cu temperatura mai ridicată la cel cu temperatură mai scăzută.

În procesul complex de transmitere a căldurii, în funcţie de condiţiile date, poate predomina unul din următoarele moduri de transmitere a căldurii: prin conductivitate termică; prin convecţie; prin radiaţie[1].

1. AGENŢI TERMICI

Agenţii termici sînt fluide care au rolul de a ceda sau primi căldură de la materialele prelucrate într-o instalaţie tehnologică. Fluidele folosite pentru transmiterea căldurii în scopul încălzirii sînt numite purtători de căldură sau *agenţi* de *încălzire*, iar cele folosite pentru preluarea căldurii în scopul răcirii se numesc agenţi de răcire; cînd se realizează o răcire înaintată fluidele folosite se numesc *purtători de frig*.

a. Agenţi de încălzire

Ca agenţi de încălzire se folosesc frecvent gazele de ardere, aerul cald, aburul şi apa caldă.

1) **Gazele de ardere** provenite dintr-un focar special sau din alte instalaţii care nu utilizează pe deplin conţinutul lor caloric, se folosesc ca agenţi de încălzire fie prin contact direct, fie prin intermediul unei suprafeţe de schimb de căldură, realizînd încălziri pînă la 1 000°.

Încălzirea cu gaze arse prezintă dezavantaje, datorită capacităţii lor calorice mici şi coeficientului mic de transmitere a căldurii, care determină mărirea debitului şi a suprafeţei de schimb de căldură.

[1] Legile după care are loc transmiterea căldurii au fost predate la cursul de fizică.

Scanned with OKEN Scanner

2) **Aerul cald**, produs prin încălzire cu abur sau gaze de ardere în schimbătoare de căldură, prezintă aceleași dezavantaje ca și gazele de ardere. Se folosește mai ales în operații de uscare.

3) **Aburul** obținut în cazane, direct prin arderea combustibililor sau prin recuperarea căldurii diferitelor gaze reziduale, se utilizează pe scara cea mai mare datorită următoarelor avantaje:

— în timpul procesului de transmitere a căldurii aburul se condensează cedînd o mare cantitate de căldură, temperatura sa rămânînd constantă;
— coeficientul de transmitere a căldurii este foarte mare;
— posibilitatea reglării ușoare a temperaturii prin reglarea presiunii;
— nu este inflamabil și nici toxic.

Temperatura aburului saturat depinzînd de presiune, el nu poate fi folosit ca agent de încălzire decît pînă la temperatura de 180°C, la care corespunde o presiune de circa 10 kgf/cm². O ridicare mai mare a temperaturii și deci a presiunii ar necesita mărirea grosimii pereților aparatelor, ceea ce este neeconomic.

Aburul supraîncălzit este rar folosit ca agent termic, deoarece are un coeficient mic de transmitere a căldurii.

4) **Apa caldă** prezintă avantajul unui volum specific mai mic și a unei călduri specifice mai mari decît a vaporilor, din care cauză se pot folosi conducte de diametre mici ce pot suporta presiuni mai mari. Spre deosebire de abur însă, apa caldă își modifică temperatura în procesul de transmitere a căldurii.

5) **Uleiurile minerale** se pot utiliza pînă la 300°, dar au un coeficient de transfer mic și se descompun. Frecvent folosit este amestecul de bifenil și difenileter cu ajutorul căruia se pot realiza încălziri pînă la 250° fără presiune și pînă la 360—380° sub presiune.

6) **Sărurile topite** sub formă de amestecuri eutectice binare și ternare de azotit și azotați se folosesc la încălzirea între 400—550°. Amestecul ternar de 40% $NaNO_2$, 7% $NaNO_3$ și 53% KNO_3 este utilizat la încălziri între 142° (punctul de topire al amestecului) și 550°; prezintă pericol de explozie la contactul cu substanțe organice.

b. Agenți de răcire

Ca agenți de răcire se folosesc aerul, apa și soluțiile unor săruri minerale în apă.

1) **Aerul**, cel mai ieftin agent de răcire, prezintă aceleași dezavantaje cu ale gazelor de ardere. Pentru intensificarea transmiterii căldurii se provoacă o curgere forțată a aerului de-a lungul suprafeței despărțitoare cu ajutorul ventilatoarelor.

2) **Apa**, avînd proprietăți termodinamice avantajoase, ridică productivitatea procesului de răcire. Pentru a putea fi folosită la răcire apa trebuie

Scanned with OKEN Scanner

să fie curată (pentru a nu lăsa depuneri de nămol în aparate) şi cît mai rece. Pentru aceasta, apa provenită din rîuri este filtrată cu ajutorul filtrelor de nisip şi este trecută prin turnuri de răcire, în care cade sub formă de ploaie peste o umplutură de lemn. Trecînd prin turnuri apa vine in contact intim cu aerul şi se răceşte pe seama evaporării unei părţi din ea.

3) **Soluţiile sărurilor minerale,** ca NaCl şi $CaCl_2$, cînd se folosesc ca agenţi de răcire sînt denumite *solă*. Aceste soluţii, cu temperaturi de congelare mai scăzute decît a apei se folosesc pentru răciri sub 0 °C. Ele sînt răcite la rîndul lor în instalaţii frigorifice.

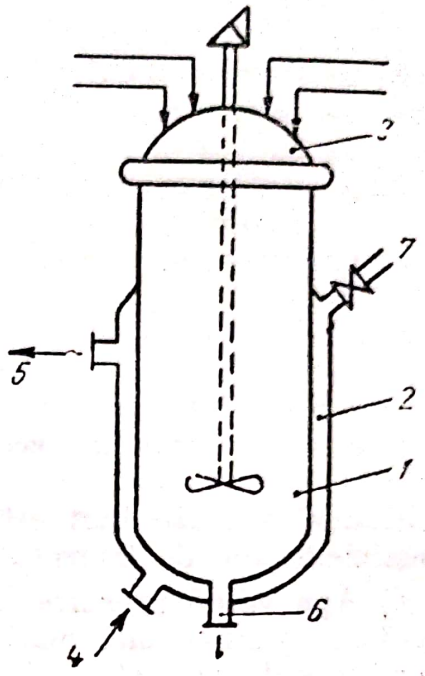


Fig. 73. Vas de reacţie cu manta.

2. SCHIMBĂTOARE DE CĂLDURĂ

În *schimbătoarele de căldură* are loc punerea în contact direct sau prin intermediul unei suprafeţe despărţitoare a două fluide cu temperaturi diferite, între care se produce un transfer de căldură.

În cazurile în care condiţiile tehnologice permit amestecul fluidelor se folosesc schimbătoare de căldură prin amestec, care au o construcţie simplă şi realizează o folosire mai completă a căldurii. În restul cazurilor se folosesc schimbătoare de căldură cu suprafeţe separatoare.

După destinaţia lor, schimbătoarele de căldură pot fi: răcitoare; preîncălzitoare; fierbătoare şi condensatoare.

Din punct de vedere constructiv se deosebesc următoarele categorii:

1) **Schimbătoare de căldură cu manta de încălzire sau serpentină sudată pe vas.** Vasele încălzite prin manta sau cu serpentine sudate pot fi deschise, încălzirea lichidului din vas făcîndu-se la presiune atmosferică, sau închise (autoclave), încălzirea făcîndu-se în vid sau sub presiune.

În figura 73 este reprezentat un vas de reacţie, constituit dintr-un corp cilindric *1*,

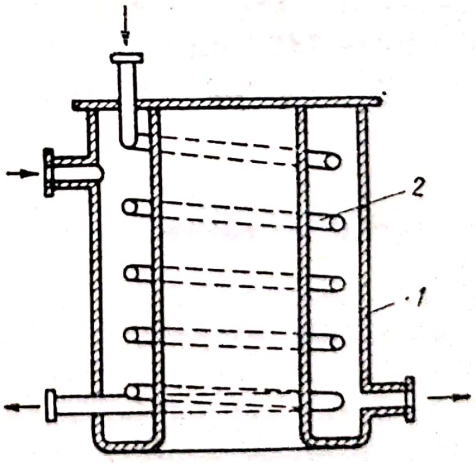


Fig. 74. Schimbător de căldură cu serpentină înecată.

Scanned with OKEN Scanner

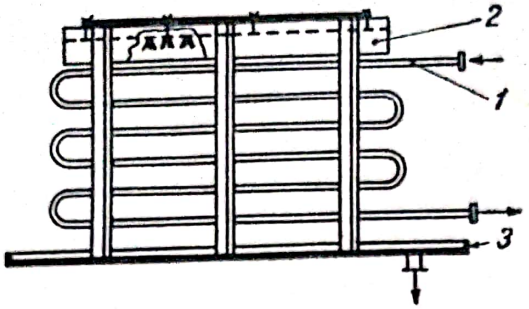


Fig. 75. Schimbător de căldură cu stropire.

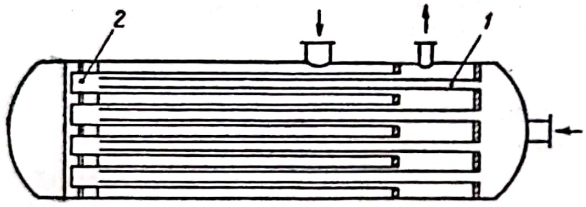


Fig. 76. Schimbător de căldură „ţeavă în ţeavă".

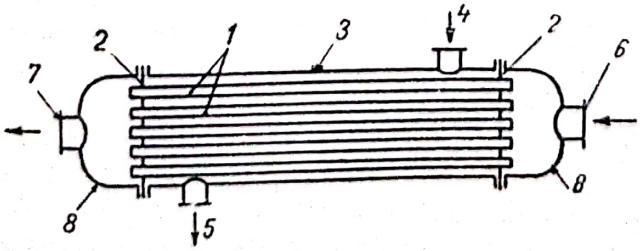


Fig. 77. Schimbător de căldură tubular (orizontal, cu echicurent, cu o singură trecere, construcţie rigidă).

încălzit (sau răcit) prin intermediul unei mantale *2*. Prin capac *3* pot pătrunde un agitator şi conducte pentru alimentare. Agentul de încălzire intră în manta prin racordul *4* şi iese prin racordul *5*. Lichidul încălzit iese din vas prin racordul *6*.

Mantaua de încălzire este prevăzută la partea superioară cu un racord cu robinet de aerisire *7*, iar cînd în manta se circulă fluid sub presiune, cu un racord pentru manometru şi altul pentru supapa de siguranţă.

2) **Schimbătoare de căldură în formă de serpentină.** Serpentinele (din ţevi metalice) folosite pentru încălzire, răcire sau condensare se montează în vasul de reacţie sau în alt tip de aparat. Serpentina poate fi circulară (fig. 74), scufundată în recipient *1*, cu una sau mai multe spire concentrice *2*, sau poate fi alcătuită din ţevi drepte paralele, legate prin coturi de 180°.

Un alt tip de schimbător de căldură (fig. 75) are serpentinele în pachete orizontale *1*, situate în aer liber, iar răcirea se face prin stropire la partea superioară cu lichidul de răcire *2*, de regulă apa, care este colectat la partea inferioară într-un bazin de colectare *3*. Acest tip de schimbător de căldură se foloseşte mai mult pentru condensare.

3) **Schimbătoare de căldură cu ţevi concentrice.** Acestea sînt construite din mai multe elemente (fig. 76), formate din cîte două tuburi concentrice. Tubul interior *1* al unui element se

unește cu tubul interior al celorlalte elemente și, de asemenea, tuburile exterioare *2* sînt unite între ele. Se folosesc pentru cazul cînd cantitatea de fluid ce trebuie să fie răcită sau încălzită este relativ mică.

4) **Schimbătoare de căldură multitubulare.** Cel mai simplu schimbător de căldură multitubular (fig. 77) este format dintr-un fascicul de țevi *1*, fixate la capete în două plăci tubulare *2*, care la rîndul lor sînt asamblate la mantaua *3*. Mantaua, țevile și plăcile tubulare închid „spațiul dintre țevi", care comunică cu exteriorul prin două racorduri *4*, *5*. La capete, mantaua este prevăzută cu cîte o flanșă, care se îmbină cu cele două plăci tubulare și cu cele două capace bombate. Plăcile tubulare, țevile și capacele închid „spațiul din interiorul țevilor", care comunică cu exteriorul prin două racorduri *6* și *7* montate în cele două capace.

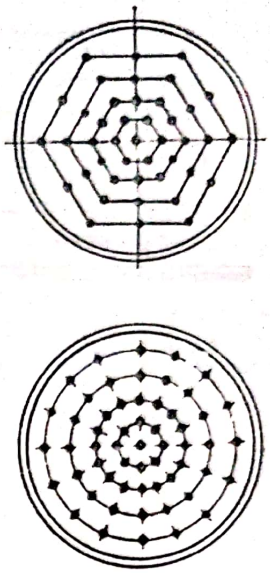


Fig. 78. Schema dispunerii fasciculului de țevi.

Spațiul dintre țevi este despărțit de cel din interiorul țevilor prin pereții și prin plăcile tubulare de care sînt fixate țevile.

Fasciculul de țevi este dispus după hexagoane sau după circumferințe concentrice (fig. 78).

Pentru realizarea unor coeficienți cît mai mari de transmitere a căldurii se construiesc schimbătoare de căldură cu mai multe pasuri (treceri). Particularitatea acestor schimbătoare de căldură constă în prezența pereților despărțitori, care, față de axa geometrică a aparatului, pot fi longitudinali sau transversali. Aparatele pot avea mai multe treceri în spațiul din interiorul țevilor (fig. 79), în spațiul dintre țevi (fig. 80) și în ambele spații (fig. 81).

Schimbătoarele de căldură tubulare descrise nu sînt prevăzute cu dispozitive care să compenseze diferența dintre dilatările termice ale mantalei și ale țevilor. De aceea, ele se pot folosi numai în cazul diferențelor relativ mici între temperatura mantalei schimbătorului și cea a fasciculului de țevi (circa 20°).

Pentru a exista posibilitatea dilatării diferite a mantalei și a țevilor s-au construit schimbătoare de căldură, la care numai una din plăcile

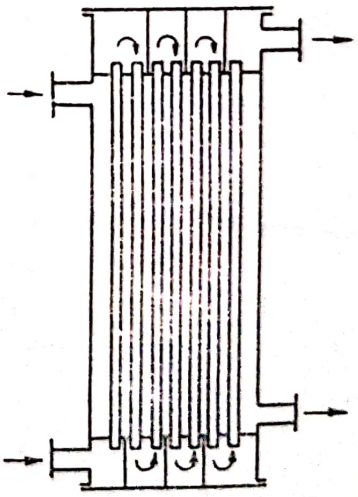


Fig. 79. Schimbător de căldură cu mai multe treceri în spațiul tubular.

Scanned with OKEN Scanner

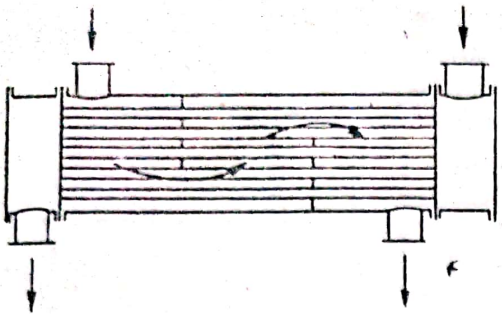


Fig. 80. Schimbător de căldură cu mai multe treceri în spaţiul dintre ţevi.

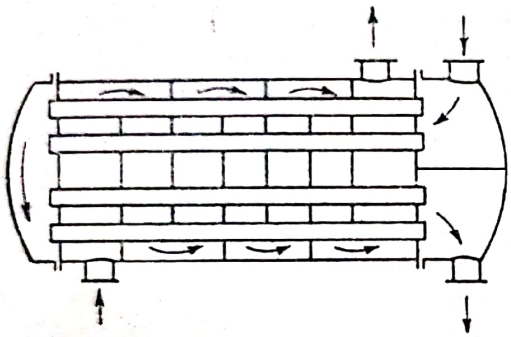


Fig. 81. Schimbător de căldură cu mai multe treceri în spaţiul tubular şi intertubular.

tubulare este fixată rigid, cealaltă avînd posibilitatea să se deplaseze liber în interiorul mantalei. De asemenea s-au construit schimbătoare de căldură cu ţevi în formă de U, cu cele două capete ale ţevilor fixate în aceeaşi placă şi schimbătoare cu ţevi, în formă de S.

3. EVAPORAREA

Trecerea unui lichid în stare de vapori la temperatura la care presiunea de vapori a lichidului este egală cu presiunea atmosferică se numeşte *vaporizare* sau *fierbere*, iar trecerea lichidului în stare de vapori la temperaturi la care presiunea de vapori a lichidului este mai mică decît presiunea atmosferică se numeşte *evaporare*.

Pentru trecerea din fază lichidă în fază gazoasă trebuie învinsă forţa de coeziune dintre moleculele lichidului, care este cu atît mai mare, cu cît temperatura lichidului este mai coborîtă. Energia necesară pentru învingerea forţelor de coeziune este luată sub formă de căldură latentă-molară.

Evaporarea lichidelor are loc după următoarele două legi:

— Viteza de evaporare (masa de lichid care se evaporă într-o secundă) este proporţională cu suprafaţa liberă a lichidului.

— Viteza de evaporare este proporţională cu diferenţa dintre presiunea de saturaţie F a vaporilor lichidului, la o anumită temperatură şi presiunea f a vaporilor lichidului prezenţi în atmosferă. Diferenţa $F - f$ se numeşte *factor de evaporare*. Evaporarea este accelerată de creşterea temperaturii, datorită creşterii presiunii de saturaţie.

Într-un spaţiu saturat cu vapori, unde $F = f$, evaporarea lichidului este nulă.

Variaţia presiunii de vapori a unui lichid cu temperatura este dată de ecuaţia lui Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\gamma}{T(V_2 - V_1)}$$

unde:

γ este căldura latentă molară de evaporare sau de condensare;

T — temperatura absolută de fierbere;

V_1 şi V_2 — volumele molare ale gazului şi lichidului.

Procesul de evaporare va depinde de îndeplinirea a două condiţii esenţiale:

— furnizarea cantităţii de căldură necesară evaporării soluţiei;

— îndepărtarea vaporilor formaţi de la suprafaţa lichidului.

Prin procesul de evaporare se urmăreşte:

— concentrarea soluţiilor — prin eliminarea parţială a solventului;

— eliminarea totală a solventului, ceea ce duce la cristalizarea substanţei dizolvate;

— recuperarea solvenţilor volatili valoroşi pentru reutilizarea lor.

Încălzirea soluţiei se realizează prin contactul suprafeţei soluţiei cu gaze calde (aer cald, gaze de ardere) sau prin transmiterea indirectă a căldurii printr-un perete despărţitor cu ajutorul unui purtător de căldură.

Aparatele cu ajutorul cărora se realizează evaporarea, numite evaporatoare, pot funcţiona discontinuu şi continuu. Construcţia lor depinde de destinaţie, de agentul termic folosit şi de modul de încălzire. Se deosebesc astfel evaporatoare încălzite cu foc direct, gaze de ardere, curent electric şi cu abur (care sînt cele mai mult folosite).

Evaporatoarele încălzite cu abur pot fi cu manta de abur, cu serpentine, cu ţevi orizontale sau verticale, cu peliculă etc.

La un evaporator, colectorul de vapori (camera de vapori) este distinct de schimbătorul de căldură propriu-zis (camera de încălzire).

Pentru activarea transferului de căldură, soluţia este circulată forţat, cu ajutorul unei pompe, cu viteze pînă la 4 m/s.

Dintre tipurile de evaporatoare cunoscute, o răspîndire mai mare o au următoarele:

1) **Evaporatoarele cu manta** sînt recipiente de evaporare (fig. 82) deschise sau închise (care funcţionează sub vid), cu manta, în care circulă aburul de încălzire. În cazul cînd în urma evaprorării nivelul soluţiei scade foarte mult, pentru a nu se produce încălzirea excesivă a materialului,

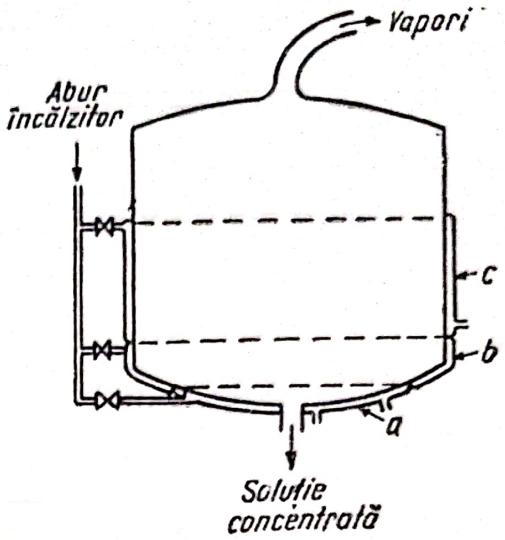


Fig. 82. Evaporator cu manta.

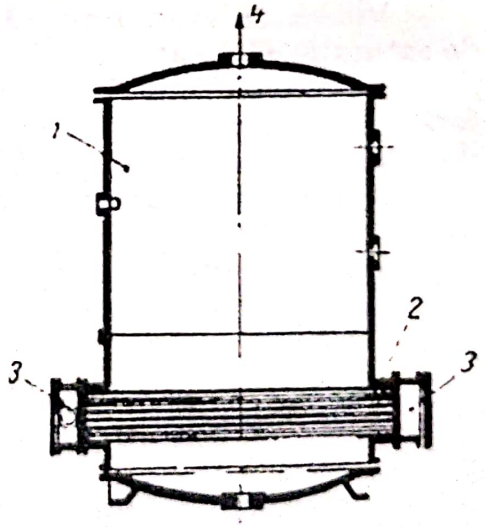


Fig. 83. Evaporator cu ţevi de încălzire orizontale.

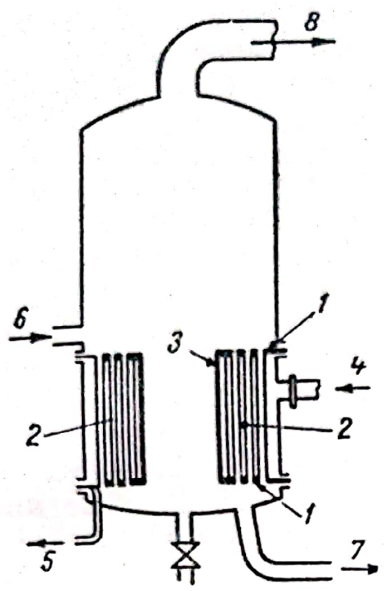


Fig. 84. Evaporator cu ţevi verticale, cu tub de circulaţie.

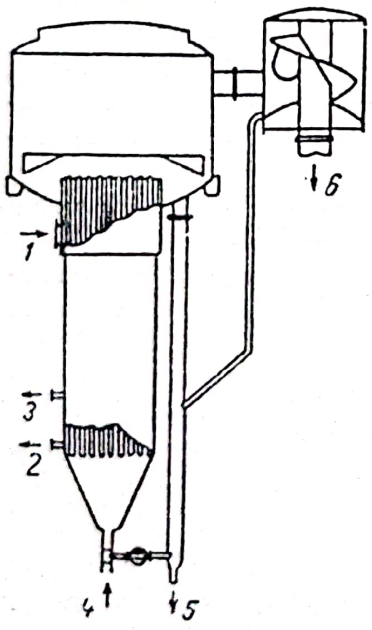


Fig. 85. Evaporator cu film ascendent.

suprafaţa de încălzire este împărţită în mai multe zone (*a*, *b*, *c*). Aceasta dă posibilitatea opririi circulaţiei aburului în zonele superioare ale mantalei.

Evaporatoarele cu manta se folosesc la concentrarea soluţiilor, din care se separă precipitate solide care formează cruste pe suprafaţa de încălzire şi pentru substanţele agresive din punct de vedere chimic.

2) **Evaporatoarele cu serpentine.** Serpentinele acestor evaporatoare sînt împărţite în secţiuni, care pot fi scoase treptat din funcţiune, pe măsură ce nivelul lichidului supus concentrării scade.

3) **Evaporatoarele cu ţevi orizontale,** care au formă prismatică (fig. 83). La partea inferioară a camerei de vapori *1* se găseşte un fascicul de ţevi *2*, prins în plăci tubulare cu două colectoare *3*; prin primul colector pătrunde aburul, iar prin al doilea se evacuează apa condensată. Printr-o deschidere *4* a camerei de vapori *1* se evacuează vaporii.

Aceste evaporatoare sînt folosite pentru concentrarea soluţiilor spumante datorită spaţiului de vapori *1* foarte mare. Construcţia lor, necesitînd un consum mare de metal în raport cu randamentul lor termic, sînt mai puţin folosite.

4) **Evaporatoarele cu ţevi verticale,** care au formă cilindrică (fig. 84) şi sînt echipate la partea inferioară cu două plăci tubulare *1*, în care este prins un fascicul de ţevi *2*. În centrul fasciculului de ţevi se găseşte un tub cu diametrul mai mare *3*, prin care se realizează circulaţia lichidului ce se concentrează. Aburul intrînd prin racordul *4* circulă printre ţevi, condensatul eliminîndu-se prin racordul *5*. Lichidul care se concentrează intră prin racordul *6*, circulă prin ţevi, soluţia concentrată se elimină pe la partea inferioară prin racordul *7*, iar vaporii pe la partea superioară prin *8*.

Circulaţia soluţiilor prin ţevi este foarte intensă, din care cauză se realizează foarte bine transferul de căldură.

Acest tip de evaporatoare de construcţie simplă sînt economice; pot concentra şi soluţii care depun cruste, deoarece suprafaţa interioară a ţevilor poate fi uşor curăţită.

Scanned with OKEN Scanner

5) **Evaporatoarele cu film ascendent.** S-a constatat că în cazul cînd soluţia se distribuie în ţevile sistemului de încălzire sub forma unor pelicule ce se ridică cu viteză mare, se realizează o creştere considerabilă a coeficientului total de transmitere a căldurii. Pelicula se formează datorită faptului că bulele de vapori care se ridică în tuburile de diametru mic (3—4 cm) dar lungi (5,5—6 m) antrenează şi lichid, pe care îl etalează pe suprafaţa tuburilor. Pe acest principiu s-au construit evaporatoarele de tip Kestner.

Într-un astfel de evaporator (fig. 85), soluţia este introdusă pe la partea inferioară prin racordul *4* şi se urcă în ţevi pînă la o anumită înălţime. Aburul se introduce la partea superioară a fasciculului de ţevi prin racordul *1* şi coboară printre ţevi, condensatul evacuîndu-se prin racordul *2*. Cantităţile mici de aer, din abur, se evacuează prin racordul *3*. Soluţia ridicîndu-se prin ţevi, la un anumit punct începe să fiarbă, viteza ei creşte datorită formării vaporilor, atingînd 20 m/s. Picăturile de lichid antrenat sînt separate de către un ecran dispus deasupra ţevilor şi de către un separator de picături lateral, încît vaporii părăsesc prin *6* evaporatorul, liberi de soluţie. Soluţia concentrată se evacuează prin conducta laterală *5*.

Acest tip de evaporator este recomandat pentru lichide instabile la căldură, vîscoase şi care spumează în timpul fierberii.

Din punct de vedere funcţional, instalaţiile de evaporare pot fi: cu efect simplu, cu efect multiplu şi cu pompă de căldură.

La *instalaţiile de evaporare cu efect simplu* sau cu un singur corp, încălzirea soluţiei se face cu un purtător de căldură oarecare, iar aburul secundar format este condensat fără să i se dea o utilizare.

În *instalaţiile cu efect multiplu* sau cu mai multe aparate are loc evaporarea repetată a soluţiei într-un grup de evaporatoare, aranjate în serie, astfel încît soluţia circulă de la un corp la celălalt, concentrîndu-se treptat. Vaporii rezultaţi din primul corp, în urma evaporării soluţiei, sînt utilizaţi la încălzirea celui de-al doilea corp şi aşa mai departe. Ultimul corp de evaporare al seriei este legat de un condensator, iar acesta din urmă de instalaţia de creare a vidului.

Trecînd de la un evaporator la altul, presiunea devine din ce în ce mai mică, iar temperatura de fierbere din ce în ce mai scăzută.

Evaporatoarele cu efect multiplu se folosesc pentru concentrarea soluţiilor instabile la temperaturi ridicate, mai ales în industria alimentară.

În *instalaţiile de evaporare cu „pompă de căldură"*, o parte din aburul format la concentrarea soluţiei este recomprimat cu ajutorul unui compresor, numit „pompă de căldură" şi reutilizat în acelaşi scop de evaporare.

Uneori, aburul secundar rezultat în oricare tip de instalaţie este folosit în diferite instalaţii de încălzire, altele decît cele de evaporare.

4. CRISTALIZAREA

Prin *cristalizare* se înţelege separarea din soluţie a substanţei solide dizolvate sau separarea fazei solide la solidificarea substanţelor aflate în stare lichidă (topituri).

Cristalizarea este procesul invers dizolvării.

Scanned with OKEN Scanner

În practica industrială, prin cristalizare se urmărește separarea unui component al soluției inițiale, purificarea unei substanțe prin dizolvări și cristalizări repetate sau aducerea unui produs într-o formă comercializabilă.

Solubilitatea și viteza de dizolvare a unei substanțe depind de natura chimică a substanței de dizolvat, de proprietățile solventului, de agitare și de temperatura la care se face dizolvarea. La majoritatea substanțelor, solubilitatea crește cu creșterea temperaturii. (Solubilitatea clorurii de sodiu rămîne practic constantă cînd variază temperatura, iar solubilitatea hidroxidului de calciu scade cu creșterea temperaturii).

Condiția de cristalizare este ca soluția să conțină o cantitate de substanță dizolvată mai mare decît cea corespunzătoare solubilității sale la temperatura dată, să existe ceea ce se numește o soluție *suprasaturată*. Condiția de suprasaturație nu este totdeauna suficientă; unele soluții ferite de impurificare nu cristalizează multă vreme.

Începerea cristalizării și viteza formării de noi cristale depind de formarea unor centre sau nuclee de cristalizare. Numărul de centre care apar depinde de o serie de condiții fizice și chimice, ca: rapiditatea răcirii, gradul de agitare, temperatura soluției, gradul de puritate, viscozitatea soluției etc. Existența unui număr mic de germeni în unitatea de volum a soluției conduce la formarea de cristale mari, deoarece cristalele în creștere se alimentează dintr-un volum relativ mare de soluție. Formarea cristalelor mari este favorizată de răcirea lentă, agitarea redusă (sau chiar repaus) și concentrația mică a soluției. Agitarea intensă, răcirea rapidă și concentrația mare a soluției favorizează apariția unui număr mare de centre de cristalizare și corespunzător a unor cristale mici. În acest caz, alimentarea fiecărui cristal cu substanță dizolvată este insuficientă.

Centrele de cristalizare apar în jurul corpurilor străine, a impurităților nedizolvate sau prin introducerea de cristale în soluția suprasaturată.

Cristalizarea are loc cu degajarea unei cantități de căldură, căldura de cristalizare, care este egală cu căldura absorbită la dizolvarea cristalelor respective. De aceea, cristalizarea este favorizată de cedarea căldurii de la soluție către exterior.

Aparatele în care se pot separa dintr-o soluție cristale sînt numite cristalizoare. Pentru realizarea procesului de cristalizare soluția care cristalizează trebuie menținută în condiții de suprasaturație. După modul de obținere a suprasaturației se disting următoarele tipuri de cristalizoare:

— *cristalizoare cu răcire*, în contact direct cu atmosfera sau în contact indirect cu agenți de răcire;

— *cristalizoare cu evaporare* (aproximativ *izotermă*) cu încălzire indirectă;

— *cristalizoare cu evaporare* (*adiabatică*) însoțită de răcire.

Dintre tipurile de cristalizoare menționate, următoarele sînt frecvent folosite.

1) **Căzile de cristalizare** sînt recipiente în care se lasă soluția caldă pentru a cristaliza lent prin răcire. Evaporarea este redusă. Se formează cristale mari. Cristalizarea poate fi îmbunătățită prin folosirea de serpentine de

încălzire sau de răcire, prin agitarea și prin introducerea de sfori, sîrme și benzi metalice pe care cristalele se depun și cresc.

2) **Cristalizorul basculant** (fig. 86) este format dintr-un jgheab cu secțiune elipsoidală, așezat cu o ușoară înclinare și susținut pe bandaje și role pe care execută o mișcare de balansare continuă. Soluția intră pe la partea mai ridicată a jgheabului și curge continuu de-a lungul lui. În timpul curgerii soluția se răcește pe pereții jgheabului și suferă o ușoară evaporare — cristalele formate curg împreună cu soluția-mumă pe la capătul de jos al jgheabului.

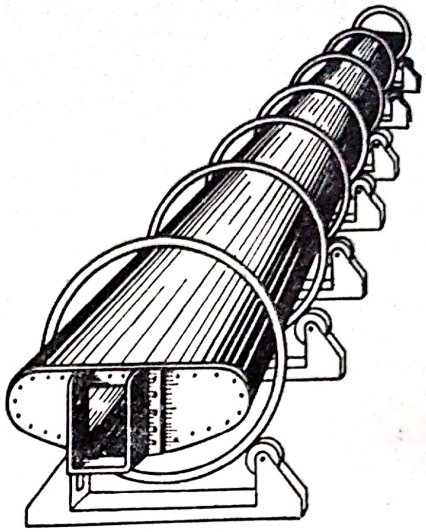


Fig. 86. Cristalizor basculant.

3) **Cristalizorul rotativ cu răcire interioară** (fig. 87) este constituit dintr-un tambur de fontă *1*, prevăzut cu un ax gol în interior, pentru circularea apei de răcire care se reazemă pe două lagăre. Prin rotirea tamburului, lichidul (topitura) din cuva *2* aderă la suprafața tamburului, pe care se solidifică. Stratul solidificat se îndepărtează sub formă de solzi, cu ajutorul unui cuțit *3*. Cuva este prevăzută cu o manta de încălzire *4* cu abur, pentru a evita solidificarea materialului în interiorul cuvei.

La unele cristalizoare, alimentarea se face printr-un jet chiar pe tamburul în mișcare, cuva de alimentare lipsind.

Cristalizoarele rotative se folosesc mai ales pentru cristalizarea substanțelor în stare topită, cum este cazul hidroxidului de sodiu.

În aparatele descrise pînă aici, cristalizarea se datorește mai ales răcirii. În cazurile în care solubilitatea produsului variază puțin cu temperatura, se folosesc cristalizoare cu suprasaturare prin evaporarea parțială a solventului.

În aparatele de evaporare are loc, o dată cu eliminarea solventului sub formă de vapori, și concentrarea soluției rămase în aparat. Din soluția concentrată se depun cristalele la fundul aparatului, de unde sînt

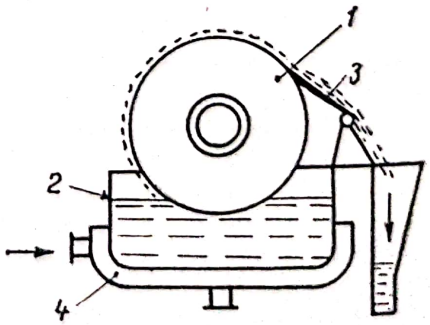


Fig. 87. Cristalizor rotativ cu răcire interioară.

evacuate și separate de leșia-mumă prin filtrare sau prin centrifugare.

Adesea, soluțiile supuse cristalizării nu se evaporă pînă la saturație, ci numai parțial, după care sînt lăsate să cristalizeze prin răcire.

Pentru depunerea sării de mare sau obținerea unor săruri, ca: bicarbonatul de potasiu, sulfatul de cupru etc., se folosesc cristalizoare de forme paralelipipedice, cu evaporare naturală; odată cu concentrarea soluțiilor are loc și răcirea lor.

Deoarece evaporarea solventului la presiune atmosferică decurge încet și necesită aparatură de dimensiuni mari, uneori se face evaporarea sub vacuum. Cristalizarea se datorește suprasaturației, obținută prin evaporare și mai ales prin răcirea soluției calde introdusă în spațiul de presiune joasă.

5. CONDENSAREA

Condensarea este operația prin care vaporii diverselor substanțe trec în stare lichidă prin cedarea căldurii de condensare unui agent de răcire.

Condensarea are loc numai dacă presiunea vaporilor devine egală cu presiunea de saturație corespunzătoare temperaturii la care se găsesc vaporii, iar practic puțin mai mare decît această presiune de saturație. În timpul condensării, temperatura vaporilor și a lichidului rămîne constantă dacă presiunea nu variază.

Legătura dintre mărimile de stare este exprimată prin relația lui Clausius-Clapeyron (pag. 107).

În cazul amestecului de vapori din mai mulți componenți, se poate face o condensare parțială prin scăderea treptată a temperaturii (și creșterea treptată a presiunii), realizîndu-se astfel o separare a componenților, sau se poate face o condensare totală, scăzînd temperatura sub temperatura de condensare a tuturor componenților amestecului.

Ca agent de răcire se utilizează de obicei apa și uneori aerul.

Prin operația de condensare se urmărește fie recuperarea (parțială sau totală) a lichidului din care provin vaporii, fie recuperarea sau eliminarea unor componenți volatili dintr-un amestec.

Aparatele în care se realizează condensarea, numite condensatoare, pot fi de două feluri:

Condensatoare de suprafață, la care transferul de căldură de la vaporii de condensare la agentul de răcire se face indirect prin suprafețe de separare. Acestea au o construcție identică cu schimbătoarele de căldură (putînd fi cu serpentine, tubulare etc.).

Condensatoare de amestec în care fluidul de răcire vine în contact direct cu vaporii. Circuitul fluidelor ce se amestecă poate fi în echicurent sau în contracurent.

În principiu, condensatoarele de amestec constau dintr-un recipient, în care se introduc simultan, în același spațiu, vaporii și agentul de răcire.

Scanned with OKEN Scanner

Din punctul de vedere al modului de evacuare a gazelor necondensabile, condensatoarele prin amestec pot fi umede sau uscate. La condensatoarele umede, gazele necondensabile se evacuează împreună cu condensatul și cu apa de răcire. La condensatoarele uscate, condensatul și apa de răcire se evacuează împreună pe la partea inferioară, iar aerul și alte gaze necondensabile se evacuează pe la partea superioară a condensatorului.

Dintre condensatoarele de amestec, reprezentative sînt următoarele:

1) **Condensatorul cu echicurent** (fig. 88), care are forma unui vas cilindric *1*. Intrarea vaporilor *2* și a apei *3* se face pe la partea superioară. Apa de răcire este pulverizată cu ajutorul unor ajutaje *4*. Gazele necondensabile sînt evacuate cu ajutorul unei pompe de vid pe la partea superioară a corpului cilindric *5* (la condensatoarele uscate) și pe la partea lui inferioară (o dată cu agentul de răcire, la condensatoarele umede). Evacuarea condensatului și a agentului de răcire se face cu ajutorul unei pompe *6*.

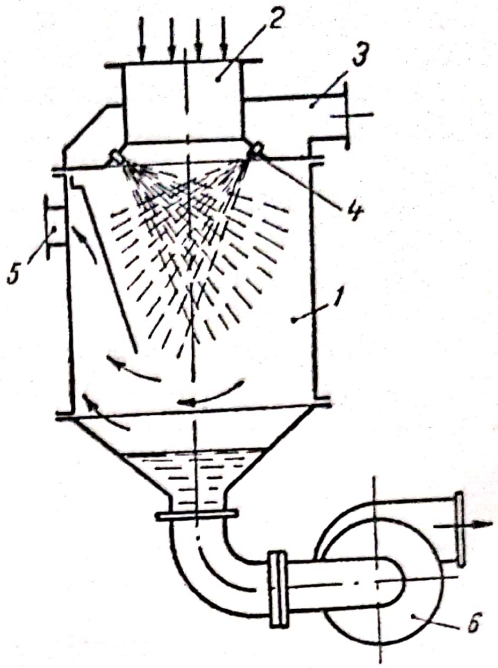


Fig. 88. Condensator cu echicurent.

2) **Condensatorul cu contracurent** (fig. 89). În corpul acestui condensator *1*, curenții celor două medii circulă în sensuri contrare, agentul de răcire intrînd pe la partea superioară *3*, iar vaporii pe la partea inferioară *2*. Apa de răcire curge în cascadă pe niște talere *4*, montate în corpul condensatorului. Gazele necondensate sînt evacuate pe la partea superioară *5* a corpului, la condensatoarele uscate (și pe la partea inferioară la condensatoarele umede). Condensatul și apa de răcire se evacuează pe la partea inferioară a corpului *1* cu ajutorul unei pompe *6*.

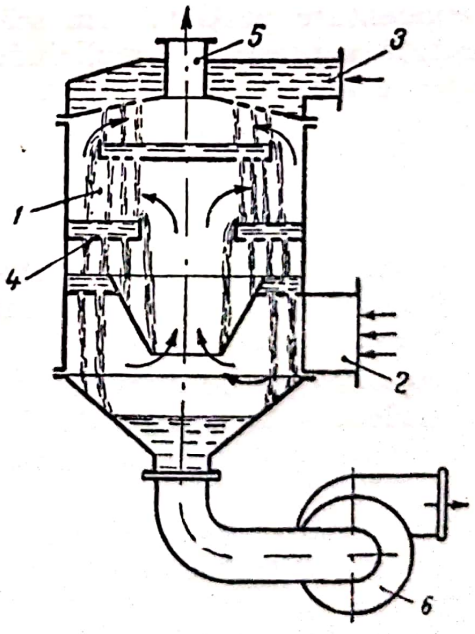


Fig. 89. Condensator cu contracurent.

3) **Condensatorul cu nivel înalt,** numit impropriu *condensator barometric* (fig. 90), lucrează la presiune scăzută, umed și în contracurent. Este constituit

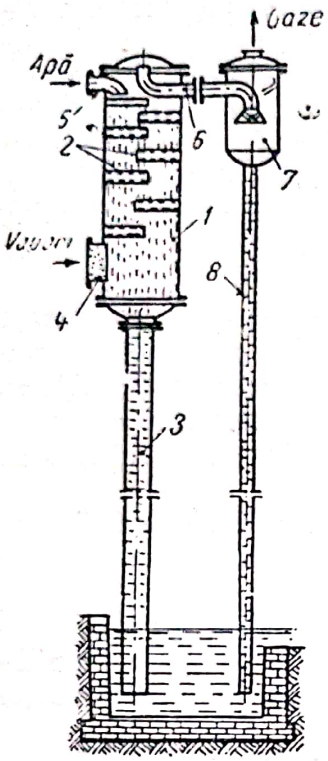


Fig. 90. Condensator cu nivel înalt (barometric).

dintr-un corp *1*, prevăzut cu talere *2* pentru stropirea apei şi un tub *3* pentru eliminarea apei de răcire şi a condensatului. Vaporii pătrund în corpul cilindric pe la partea inferioară prin racordul *4* şi întîlnesc în drumul lor apa, care, intrînd pe la partea superioară prin racordul *5*, curge de pe un taler pe altul. Gazele necondensate sînt aspirate prin conducta *6* şi trecute prin separatorul de picături *7*. Aici, gazele schimbîndu-şi direcţia se separă de picăturile de apă antrenate, care îşi continuă drumul în jos (în virtutea inerţiei), intrînd în tubul barometric *8*. Gazele necondensate sînt aspirate de o pompă.

Tubul barometric *8*, cu o înălţime de circa 10 m, asigură evacuarea condensatului şi a apei de răcire, la presiunea normală, continuu şi fără intervenţia vreunei pompe, prin scurgerea prin preaplinul vasului montat la partea inferioară a tubului barometric. De asemenea menţine depresiunea din condensator prin închiderea hidraulică pe care o realizează.

6. USCAREA

Prin *uscare* se înţelege îndepărtarea apei sau a altui lichid din materialele supuse prelucrării. Materialele care conţin lichide pot fi solide, lichide sau gazoase. Obişnuit însă, prin uscare se înţelege îndepărtarea apei din materiale solide.

Eliminarea umidităţii se poate realiza industrial prin aplicarea de procedee:

— *mecanice* (presare, sugere, filtrare, centrifugare);

— *fizico-chimice*, folosind substanţe higroscopice ($CaCl_2$) sau mase absorbante (silicagel);

— *termice* (evaporare, vaporizare, condensare).

Uscarea este un proces complex, care cuprinde evaporarea de la suprafaţă a umidităţii şi difuziunea către suprafaţă a umidităţii interioare sub acţiunea forţelor capilare şi de difuziune.

Prin uscare se urmăreşte:

— uşurarea manipulării produsului în procesul de fabricaţie;

— folosirea în condiţii mai bune a produsului final;

Scanned with OKEN Scanner

— reducerea cheltuielilor de transport; mărirea capacității unor utilaje în procesul tehnologic;

— conservarea unor produse în timpul depozitării.

Umiditatea materialelor solide poate fi de două feluri: *umiditate legată organic*, constitutiv, ca, de exemplu, apa de cristalizare, și *umiditate de îmbibiție*, care umple capilarele dintre particulele de material. Umiditatea legată se elimină foarte greu și numai în urma distrugerii stării cristaline a materiei, pe cînd umiditatea de îmbibiție se elimină ușor, fără degradarea materialului supus uscării.

Uscarea se poate realiza pe cale naturală (fără încălzire), prin evaporare în aer liber. Acest proces durează însă mult și nu se obține o uscare completă. De aceea, în industrie este mai mult folosită uscarea artificială, în care se folosește căldura prin contactul direct dintre material și o suprafață fierbinte, sau prin utilizarea unui agent de încălzire (aer cald, gaze de ardere), care antrenează umiditatea din material.

Procesul de uscare este caracterizat prin viteza de uscare, ce se definește ca fiind cantitatea de umiditate, în kg, eliminată timp de o oră de pe 1 m² de material supus uscării.

Durata de uscare variază cu viteza de uscare. În general, în prima jumătate a duratei totale de uscare, se elimină aproximativ 90% din umiditatea totală. Restul de 10% se elimină în a doua jumătate a duratei totale de uscare.

Viteza de uscare depinde de o serie de factori, ca: natura materialului de uscat (mai ales structura lui), forma sa (dimensiunea granulelor, grosimea stratului), temperatura de uscare, umiditatea agentului de uscare, viteza și direcția mișcării agentului de uscare, suprafața de contact dintre material și agentul de uscare.

Uscarea se poate realiza la temperatură constantă și la presiune normală sau în vid, în uscătoare cu funcționare continuă sau discontinuă.

Dintre uscătoarele pentru materialele solide mai folosite sînt următoarele:

1) **Uscătorul cu doi cilindri** (fig. 91) este folosit la uscarea materialelor în formă de pastă, care nu pot suporta o încălzire îndelungată (coloranți, mase plastice, săpun).

Materialul introdus între doi cilindri *2* montați într-o carcasă *1*, la o distanță de 1—2 mm, este strivit și presat, formînd o peliculă aderentă, care este îndepărtată cu cuțitele *3*. Pelicula se usucă datorită căldurii primite de la cilindri (încălziți în interior cu apă, abur, ulei sau gaze calde) și aerului proaspăt introdus de jos cu ajutorul unui ventilator.

Aceste uscătoare pot funcționa și sub vid, în care caz carcasa este legată la o pompă de vid.

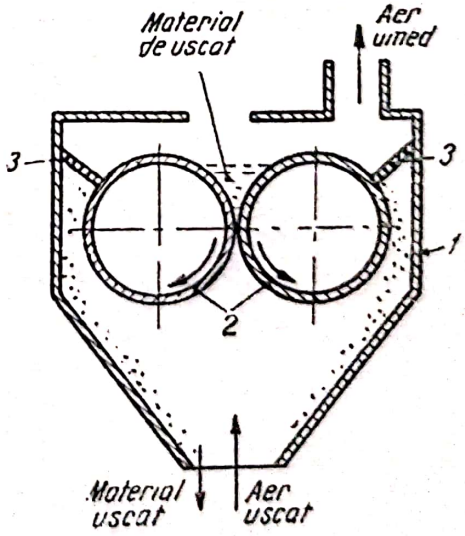


Fig. 91. Uscător cu doi cilindri.

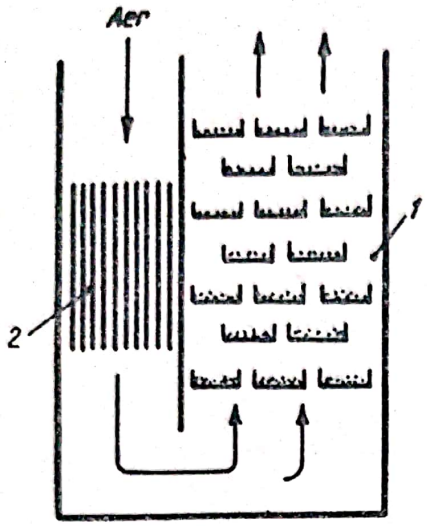


Fig. 92. Uscător cu cameră.

2) **Uscătorul cu cameră** (fig. 92) este constituit dintr-o cameră de uscare *1*, în care se aşază tăvile deschise cu materialul supus uscării. Uscarea se realizează într-un curent de aer cald circulat de un ventilator şi încălzit prin trecerea prin caloriferul *2*. O parte din aer este recirculat cu ajutorul aceluiaşi ventilator pentru mărirea randamentului termic, iar cealaltă parte serveşte pentru eliminarea umidităţii.

3) **Uscătorul tunel** (fig. 93). Materialul supus uscării traversează încet un tunel *1* fie încărcat în vagonete *2*, fie pe bandă, în paralel sau în contracurent cu agentul de uscare (aer cald sau gaze arse). Agentul de uscare, încălzit într-un calorifer *4*, este transportat de-a lungul tunelului cu ajutorul unui ventilator *3*. O parte din gazele calde sînt recirculate pentru reducerea consumului de căldură, iar o parte sînt eliminate prin coşul *6* şi în locul lor se aduce aer din atmosferă prin intrarea *5*.

La intervale de timp determinate se scoate din tunel un număr de vagonete cu material uscat şi se introduce acelaşi număr de vagonete cu material umed, prin uşile de la capăt 7. După scoaterea şi introducerea de vagonete uşile se închid etanş.

Pentru micşorarea pierderilor de căldură, pereţii tunelului se construiesc din cărămidă sau din tablă de oţel, bine izolaţi termic.

Acest tip de uscător este folosit pentru cantităţi mari de produse, care necesită timp îndelungat de uscare (materiale ceramice, ţigle, lemn etc.).

4) **Uscătoarele rotative cu tambur** (fig. 94) se folosesc pentru uscarea materialelor pulverulente sau granulate, prin contactul direct al materialului supus uscării cu gazele de ardere. Uneori, cînd materialul reacţionează cu gazele de ardere, se întrebuinţează aer cald sau se încălzeşte materialul indirect prin încălzirea tamburului din exterior.

Un uscător rotativ are forma unei tobe (tambur) lungi, cilindrice, cu ax înclinat. Pe suprafaţa interioară a tobei sînt sudate şicane, care ajută la împrăştierea materialului, şi preiau căldura de la gazele de ardere transmiţînd-o materialului. Toba se roteşte pe bandaje de oţel, fiind antrenată

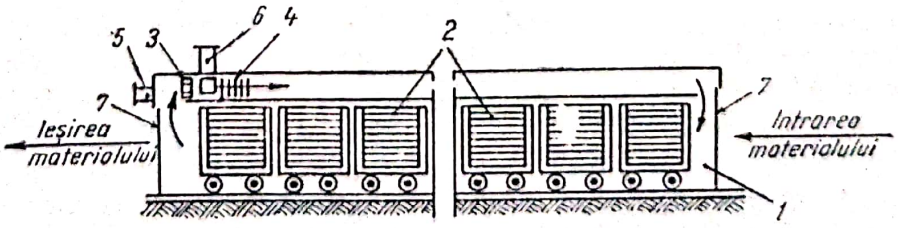


Fig. 93. Uscător tunel.

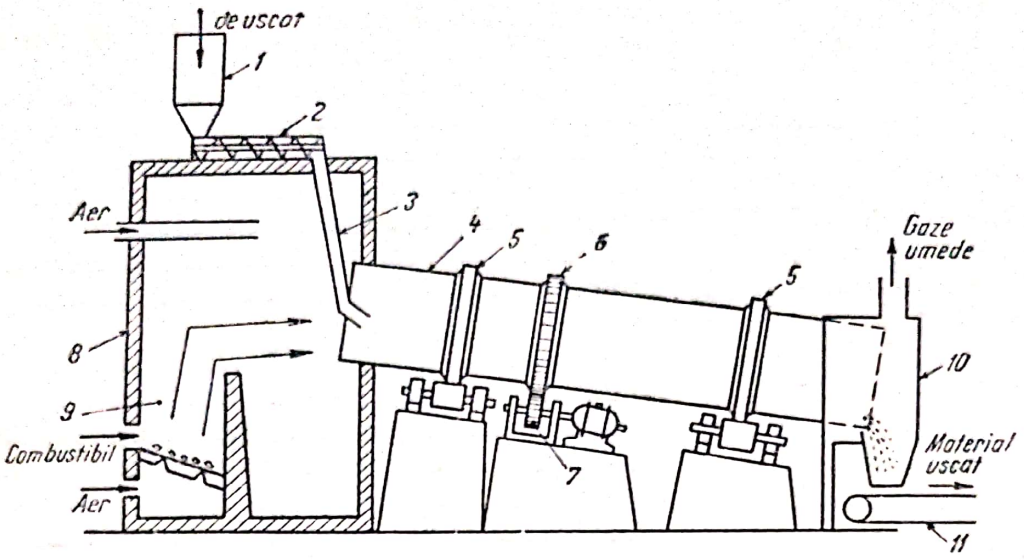


Fig. 94. Uscător rotativ cu tambur:
1 — buncăr de alimentare; *2* — dozator de material umed; *3* — jgheab; *4* — tambur rotativ; *5* — role de sprijin; *6* — coroană dințată; *7* — dispozitiv de acționare; *8* — cuptorul uscătorului; *9* — focarul cuptorului; *10* — cameră de descărcare; *11* — bandă transportoare.

printr-o coroană dințată fixată pe unul din bandaje. Prin rotirea tobei materialul de uscat se ridică pe perete și apoi cade, deplasîndu-se încet de la capătul de încărcare către cel de descărcare.

Circulația materialelor de uscat și a gazelor calde se face în echicurent, dacă materialul nu suportă temperaturi mari, și în contracurent dacă, mai ales la ieșirea din uscător, materialul suportă temperaturi mari.

5) **Uscătoare cu strat (pat) fluidizat** (fig. 95). Materialele cu granulație mică, cristaline, se pot usca în strat fluidizat, care este o suspensie solid-gaz staționară foarte densă prin care trec gazele calde. Particulele din stratul (sau patul) fluidizat *4* se găsesc în continuă agitație în spațiul limitat de grătarul *2*, ca bază a stratului, de pereții corpului cilindric al uscătorului *1* și de preaplinul prin care se scurg după uscare *3*.

Corpul uscătorului are o formă cilindrică, verticală, cu fund dublu. În spațiul dintre fundul inferior și cel superior perforat sînt trimise gaze calde, cu o suflantă sau un ventilator. De aici, gazele trec prin suprafața perforată spre materialul granulat pe care îl afînează, mărindu-i volumul și făcîndu-l să „fiarbă" ca apa.

Alimentarea cu material umed se face prin dozatorul *5*, iar evacuarea se face prin preaplin (pentru materialul mai fin) și printr-un orificiu plasat deasupra nivelului fundului perforat (pentru materialul cu granule mai mari). Materialul foarte fin este antrenat de gaze și iese cu acestea pe la partea superioară a uscătorului, trecînd într-un ciclon.

Uscătorul cu strat fluidizat are o productivitate mare și un randament bun, dar este dificil de reglat (reglarea debitului de gaze de ardere pentru

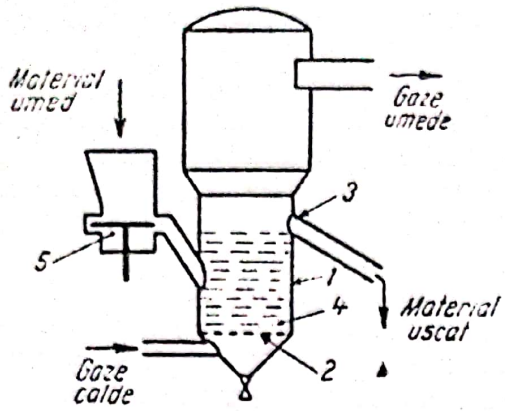


Fig. 95. Uscător cu strat fluidizat.

a menţine materialul în stare fluidizată) şi se poate folosi numai pentru materiale foarte mărunte.

6) **Uscătoare prin pulverizare (atomizoare).** Unele materiale lichide, ca: laptele, detergenţii şi pigmenţii, din care faza solidă nu se poate separa prin filtrare, sînt uscate prin pulverizare fină într-o cameră prin care trece un curent de aer fierbinte. Materialul uscat se prezintă sub formă de pulbere fină. Uscarea este foarte rapidă, încît materialele nu se pot supraîncălzi şi altera.

Un uscător prin pulverizare (fig. 96) este format dintr-o cameră de uscare *3*, în care materialul umed este pulverizat într-un curent de aer cald cu ajutorul unui disc *2*, care se roteşte cu 4 000—20 000 ture/min. Aerul cald trecut prin caloriferul *4* este trimis apoi cu ajutorul unui ventilator în camera de uscare. Materialul umed este adus prin conducta *1* pînă la discul de pulverizare. O parte din materialul uscat se depune în camera *3*, de unde este transportat cu melcul *5*. O altă parte antrenată de gazele circulate cu ajutorul ventilatorului *6* este separată în filtrul cu saci *7*.

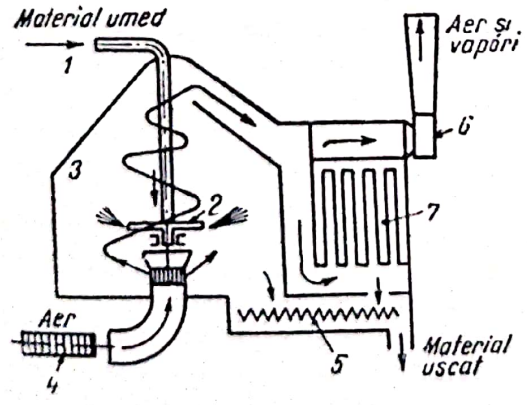


Fig. 96. Uscător prin pulverizare.

7. EXTRACŢIA

a. Principii generale

Prin *extracţie* se înţelege separarea unuia sau a mai multor componenţi dintr-un material lichid sau solid, cu ajutorul solvenţilor.

Dacă amestecul iniţial supus extracţiei este solid, operaţia este numită extracţie *solid-lichid;* dacă este un amestec omogen (soluţie) de li-

chide, operația se numește extracție *lichid-lichid* sau extracție (rafinare) cu solvent selectiv.

Rafinarea cu solvent selectiv se poate face discontinuu, pe șarje, sau continuu, în regim staționar. Pentru cantități mici de material este preferabilă operația discontinuă. Pentru aceasta se agită amestecul inițial cu solventul și după sedimentare se separă *extractul* și *rafinatul*, din care se recuperează apoi solventul (de obicei prin distilare) pentru a fi refolosit. În majoritatea cazurilor, o singură operație de extracție este insuficientă pentru a se ajunge la un rafinat de puritate avansată, de aceea rafinatul rezultat în prima operație de rafinare este tratat cu o nouă cantitate de solvent; operația se repetă pînă se obține un rafinat de puritate dorită.

O folosire mai rațională a solventului se realizează în instalații continui cu contracurent.

În general, realizarea economică a procesului de extracție depinde de alegerea solventului, suprafața de contact a materialului de extras, temperatura, presiunea și durata de extracție.

Indiferent de natura amestecului supus extracției, solventul trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

— să fie selectiv, adică să nu extragă din amestec decît substanța utilă;
— să fie pur;
— să fie omogen (în cazul cînd este un amestec);
— să aibă o temperatură de fierbere cît mai scăzută și o căldură de vaporizare cît mai mică, pentru a se consuma o cantitate de căldură mică la recuperare (distilare);
— să aibă putere mare de extracție, adică cu puțin solvent să se extragă multă substanță utilă;
— să nu fie inflamabil;
— să nu fie corosiv;
— să aibă un preț de cost cît mai redus.

Practic, nu se găsesc solvenți care să îndeplinească toate aceste condiții și atunci se caută solvenți care să răspundă la cît mai multe dintre ele. La scară industrială frecvent se folosesc următorii solvenți: benzina de extracție, benzenul, alcoolii etilic și metilic, acetona, acetatul de metil, tetraclorura de carbon etc.

Deoarece cantitatea de substanță extrasă crește cu creșterea suprafeței de contact dintre materialul de extras și solvent, la extracția lichid-lichid se folosesc agitatoare sau coloane cu umplutură, iar la extracția solid-lichid se mărunțește materialul supus extracției pînă la dimensiunile potrivite (particule cu dimensiuni prea mici ar produce nămol, care ar înfunda spațiile dintre particulele mai mari și ar opri trecerea solventului).

Ridicarea temperaturii favorizează procesul de extracție, dar ea este limitată de temperatura de fierbere a solventului sau de temperatura de descompunere a materialului supus extracției ori a solventului.

Deși creșterea presiunii (prin care se poate realiza și o ridicare a temperaturii) mărește randamentul extracției, datorită unui contact mai intim între faze, frecvent se lucrează la presiunea atmosferică, deoarece menținerea unei presiuni mai ridicate necesită consum de energie și investiții

Scanned with OKEN Scanner

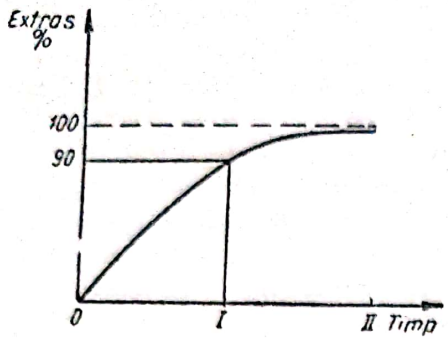


Fig. 97. Randamentul extracţiei în funcţie de timp.

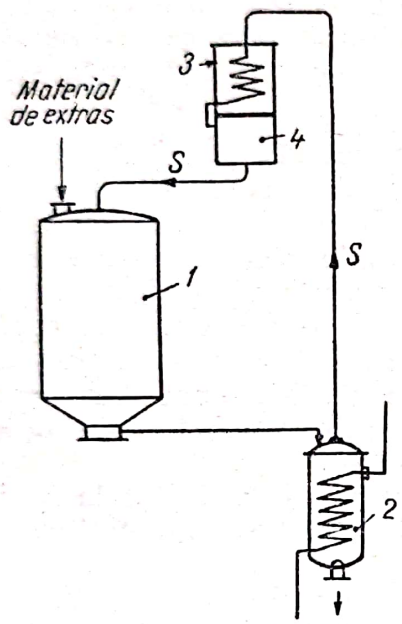


Fig. 98. Extracţia simplă cu contact unic.

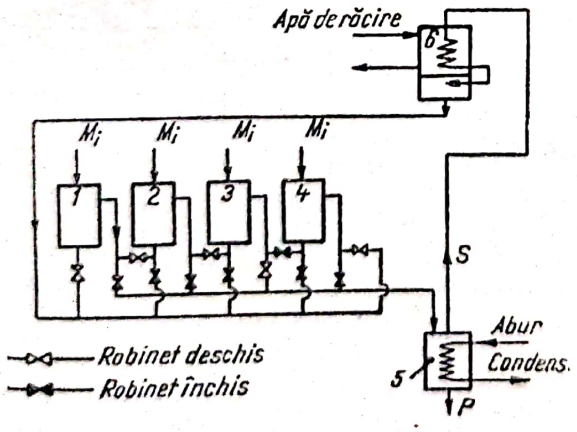


Fig. 99. Extracţia simplă cu contact multiplu.

mai mari. Durata de extracţie depinde cu siguranţă de natura solventului şi a materialului supus extracţiei, dar s-a constatat că, în general, intensitatea extracţiei scade foarte mult în timp. Astfel, după cum se poate vedea în graficul din figura 97, în prima jumătate a timpului extracţia este foarte intensă, atingînd aproximativ 90% din material extras, iar în a doua jumătate, restul de 10%.

Aparatele folosite pentru extracţie se numesc extractoare. La un extractor se pot distinge următoarele trei părţi principale: partea în care se produce contactul intim între material şi solvent, partea în care se produce separarea fazelor (care poate fi aceeaşi cu prima la extractoarele discontinui) şi partea în care se recuperează solventul.

b. Extracţia solid-lichid

Pentru *extracţia solid-lichid* se folosesc următoarele procedee:

1) **Extracţia simplă cu contact unic.** După acest procedeu (fig. 98), peste materialul de extras introdus într-un extractor se adaugă solventul *S*. Substanţa extrasă şi solventul trec în blazul *2*, în care se separă prin distilare produsul util de solvent, care, după trecerea prin răcitorul-condensator *3*, se adună în vasul colector *4*; de aici este din nou trecut în extractorul *1*. „Soxhletul" este un exemplu de extractor cu contact unic.

Procedeul cu contact unic nu este economic, deoarece pentru recuperarea solventului (prin distilare) din soluţiile care sînt din ce în ce mai diluate se consumă o mare cantitate de căldură.

2) **Extracţia simplă cu contact multiplu.** În acest procedeu se folosesc instalaţii (fig. 99) cu mai multe extractoare *1*, *2*, *3*, *4* legate în serie (formînd baterii). Materialul iniţial de extras M_i este introdus în fiecare din extractoare. Solventul intră în primul extractor *1* şi apoi succesiv în următoarele două, îmbogăţindu-se în substanţă extrasă. Al patrulea extractor este scos din circuit pentru a putea fi descărcat de materialul epuizat şi încărcat cu altul proaspăt. Solventul şi substanţa dizolvată trec continuu în blaza de distilare *5*, în care se separă vaporii de solvent *S* de produsul de extracţie *P*. Vaporii de solvent sînt condensaţi în condensatorul răcitor *6*, iar solventul (lichid) obţinut se recirculă. Cînd materialul din extractorul *1* ajunge la gradul de epuizare dorit, ce scoate din circuit pentru golire şi reîncărcare, solventul trece prin extractoarele *2*, *3*, *4*. În faza următoare vor funcţiona extractoarele *3*, *4* şi *1*, iar *2* va fi scos din circuit şi aşa mai departe. În acest procedeu, pe măsură ce înaintează, solventul întîlneşte material din ce în ce mai bogat în substanţă solubilă, concentrîndu-se.

3) **Extracţia cu contact multiplu în contracurent.** În instalaţiile care folosesc acest procedeu (fig. 100) are loc atît deplasarea solventului cît şi a materialului de extras. Materialul iniţial M_i este introdus în extractorul *4*, iar solventul proaspăt în *1*. Extractoarele fiind dispuse în cascadă, solventul trece prin cădere liberă prin conductele e_1, e_2, e_3, de la extractorul *1* la *4* şi întîlnind materialul de extras se concentrează continuu.

Substanţa solidă şi o mică parte din solvent (nămolul) se împing cu ajutorul aerului comprimat sau al unor pompe de la fundul unui extractor la partea superioară a extractorului următor, prin conductele n_1, n_2, n_3, n_4. Nămolul epuizat se evacuează prin conducta n_1.

Prin circulaţia în contracurent, extracţia poate fi dusă pînă la epuizarea substanţei solubile, deoarece materia primă parţial extrasă întîlneşte solvent din ce în ce mai pur.

Aparatele de extracţie, numite extractoare sau difuzoare, pot fi cu acţiune continuă sau discontinuă, cu agitare sau fără agitare mecanică. Majo-

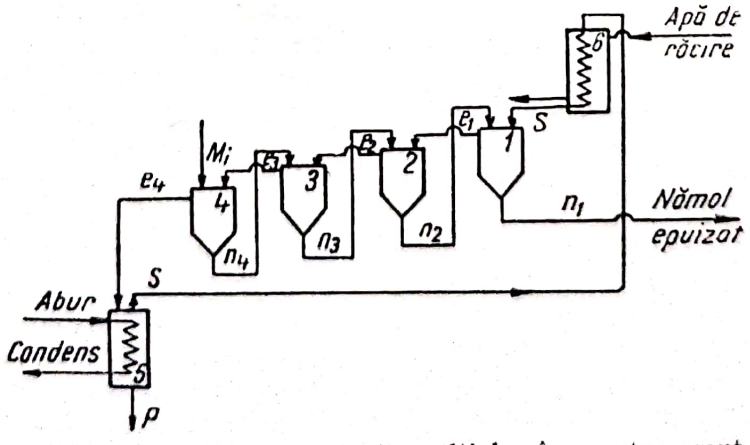


Fig. 100. Extracţie cu contact multiplu în contracurent.

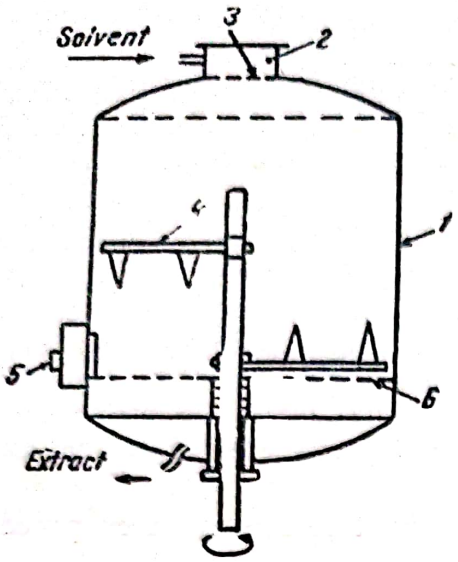


Fig. 101. Extractor cu agitare mecanică.

ritatea sînt recipiente prevăzute la bază cu o sită, pe care se așază materialul solid și care permite trecerea lichidelor.

Cel mai des folosit este *extractorul cu agitare mecanică* (fig. 101). Aparatul este constituit dintr-un vas cilindric vertical *1*, prevăzut la partea superioară cu o gură de încărcare *2*, sub care se găsește o sită metalică *3*, o gură de descărcare *5* și un agitator mecanic cu palete *4*. Materialul supus extracției se așază pe fundul perforat *6*, prevăzut cu sită metalică. Solventul intră în exterior pe la partea superioară, trece prin materialul de extras, iar soluția obținută iese pe la partea inferioară (pe sub sită) și trece în extractorul următor sau în blaza de distilare. La sfîrșitul extracției, solventul reținut în extractor este evacuat pe la partea superioară prin antrenare cu vapori. Pentru a nu se antrena cu această ocazie și material solid, extractorul este prevăzut cu sita *3*.

c. Extracția lichid-lichid

La *extracția lichid-lichid* se disting următoarele procedee:

1) **Extracția simplă cu contact unic.** După acest procedeu se introduc într-un vas cu agitator (fig. 102) amestecul lichid de extras ($A + B$) și solventul S. În prima fază *I* se obține prin agitare o emulsie. În a doua fază *II* se oprește agitarea și se lasă să se separe lichidele nemiscibile, după care se evacuează separat solventul cu extrasul $S + B$ și reziduul cu urme de solvent n. Procedeul este discontinuu.

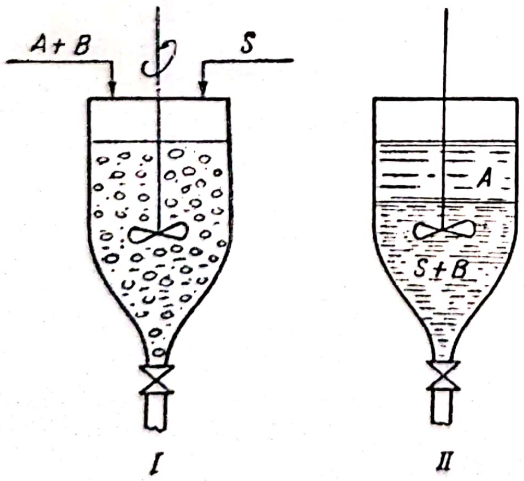


Fig. 102. Extracție simplă cu contact unic.

2) **Extracția simplă cu contact multiplu** se realizează prin așezarea în

serie a vaselor de amestecare A_1, A_2, A_3 şi a decantoarelor D_1, D_2, D_3. Sistemul poate funcţiona în echicurent sau în contracurent. În decantoare se separă extractele E_1, E_2, E_3 şi rafinatele R_1, R_2, R_3, în cazul unei instalaţii în echicurent (fig. 103), sau extractele intermediare E_2, E_3 şi rafinatele intermediare, în cazul instalaţiilor în contracurent (fig. 104).

3) **Extracţia continuă în contracurent.** În acest procedeu extracţia se realizează în coloane cu sau fără umplutură (obişnuit cu umplutură din inele R a s c h i g), prevăzute cu dispozitive de distribuire a solventului şi a lichidului de extras sub formă de picături. Pentru extracţia la cald coloanele sînt prevăzute cu manta de încălzire. Unul din lichide, constituind *faza continuă*, circulă într-un sens, iar celălalt lichid, constituind *faza dispersă*, străbate în sens contrar faza continuă, sub formă de picături fine. Circulaţia în contracurent a fazelor se datoreşte diferenţei de densitate dintre cele două lichide.

Procesul de extracţie continuă în contracurent se aseamănă cu procesul de absorbţie a gazelor în lichid.

În figura 105 este reprezentată schema unei coloane de extracţie cu umplutură, iar în figura 106 schema unei coloane de extracţie cu talere perforate.

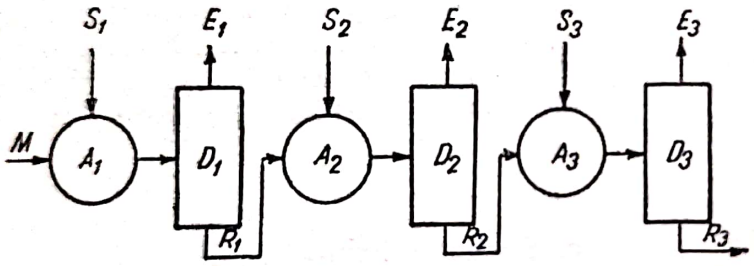


Fig. 103. Extracţie simplă cu contact multiplu în echicurent.

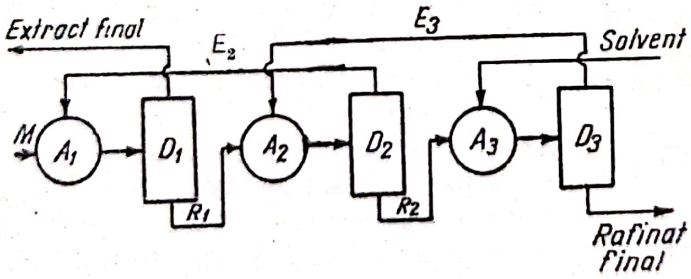


Fig. 104. Extracţia simplă cu contact multiplu în contracurent:

M — materie primă; *S* — solvent; A_1, A_2 şi A_3 — vase de amestecare; D_1, D_2 şi D_3 — decantoare; E_1 — extract final; E_2 şi E_3 — extracte intermediare; R_1 şi R_2 — rafinate intermediare; R_3 — rafinat final.

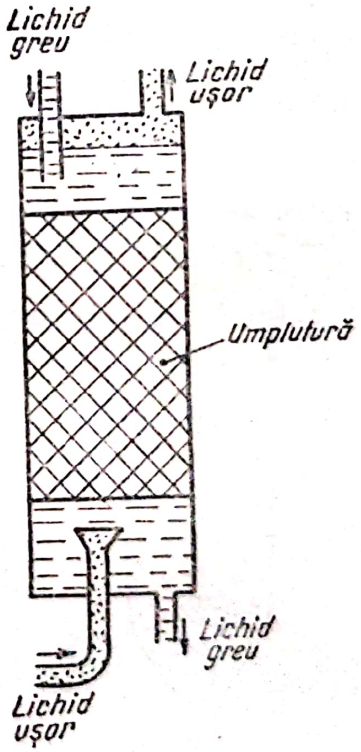


Fig. 105. Coloană de extracţie cu umplutură.

8. DISTILAREA ŞI FRACŢIONAREA

a. Principii generale

Prin *distilare* se înţelege vaporizarea parţială a unui lichid, urmată de condensarea vaporilor, fie pentru a purifica o substanţă de impurităţi volatile, fie pentru a concentra componenţii mai volatili din amestecul iniţial.

La distilare rezultă o fracţiune evaporată şi condensată, numită *distilat*, şi o fracţiune neevaporată, numită *reziduu*. În procesul de distilare, produsul principal este cel vaporizat, spre deosebire de procedeele de evaporare şi uscare unde substanţa evaporată (care este de obicei apa) se îndepărtează.

La o presiune dată substanţele pure au temperaturi de fierbere (care coincid cu temperaturile de condensare a vaporilor) specifice fiecărei substanţe.

În cazul amestecurilor de lichide, la o presiune dată, pentru fiecare compoziţie a amestecului lichid corespunde o anumită temperatură de fierbere şi de condensare.

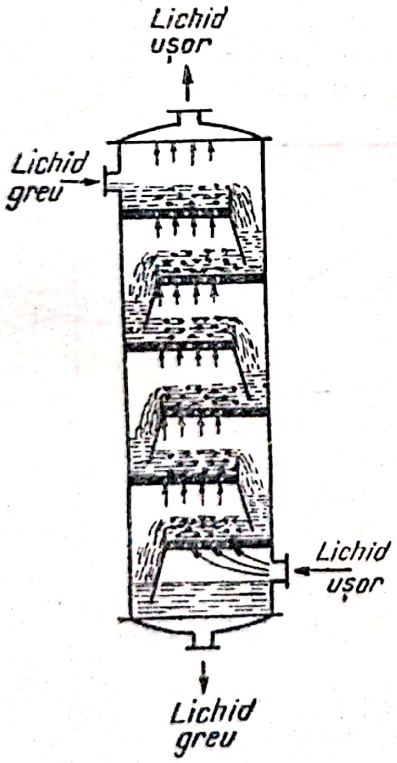


Fig. 106. Coloană de extracţie cu talere perforate.

După natura sistemului supus distilării se deosebesc: sisteme total *miscibile* sau *soluţii*, parţial miscibile (între anumite proporţii şi între anumite temperaturi) şi *nemiscibile*.

În cazul a două lichide miscibile, cum sînt benzenul şi toluenul, dacă se trece pe axa absciselor compoziţia amestecului şi pe axa ordonatelor temperatura de fierbere şi de condensare, se poate construi diagrama de fierbere (fig. 107), alcătuită din curbele de fierbere ACB şi de condensare AED, care reprezintă respectiv variaţia temperaturii de fierbere şi de condensare în funcţie de compoziţia amestecului.

Din analiza diagramei se desprind următoarele:

— Pentru oricare compoziţie a amestecului, temperatura de fierbere este inferioară temperaturii de condensare a vaporilor.

Temperaturile de fierbere şi de condensare sînt cu atît mai apropiate, cu cît amestecul este mai concentrat în unul din componenţi. Ambele se unesc în punctul A corespunzător temperaturii de fierbere a

toluenului pur (110,5°), şi în punctul B, corespunzător temperaturii de fierbere a benzenului pur (80,1°).

— Temperatura de fierbere creşte pe măsură ce amestecul se îmbogăţeşte în component mai puţin volatil.

— La o temperatură dată T, compoziţia fazei lichide este x_A, iar aceea a fazei de vapori este y_A. De exemplu, lichidul care fierbe la 85°C conţine 80% benzen, iar vaporii rezultaţi 90% benzen (restul toluen).

Vaporii se îmbogăţesc continuu în componentul care adăugat amestecului îi micşorează temperatura de fierbere (în exemplul dat, în benzen).

În cazul distilării unui sistem nemiscibil de două componente A, B (de exemplu apă-toluen), fierberea începe la temperatura la care suma tensiunilor de vapori individuale atinge valoarea presiunii ambiante, independent de proporţie. Distilarea are loc la temperatură constantă, cu formarea de vapori micşti de compoziţie constantă pînă la epuizarea unei substanţe, cînd atît temperatura cît şi compoziţia sar brusc la valorile celeilalte substanţe rămase pură (fig 108). Fracţiunile componenţilor în vapori sînt direct proporţionale cu tensiunile lor de vapori.

Un component nemiscibil provoacă o scădere a temperaturii de fierbere, echivalentă cu efectul unui vid egal cu tensiunea lui de vapori. Acest fapt are mare importanţă practică. De exemplu, fracţiunile grele de ţiţei se distilă cu abur supraîncălzit.

Pentru unele amestecuri binare miscibile la o anumită temperatură de fierbere, compoziţia vaporilor este identică cu aceea a lichidului din care provin. Aceste amestecuri sînt numite *azeotrope*.

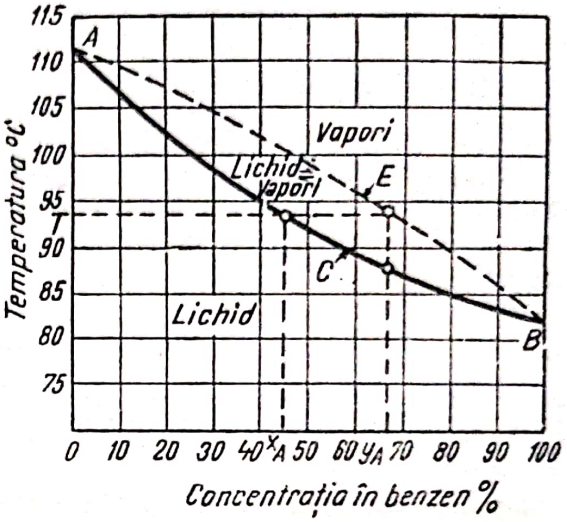


Fig. 107. Diagrama de fierbere pentru amestecul benzen-toluen la 760 torr.

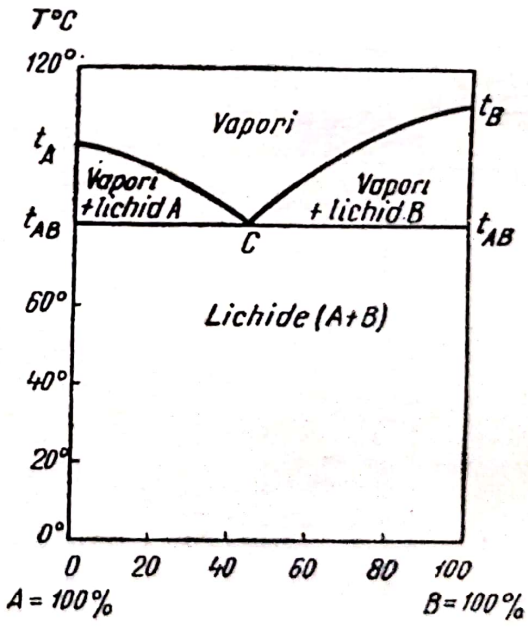


Fig. 108. Diagrama de fierbere pentru un sistem nemiscibil.

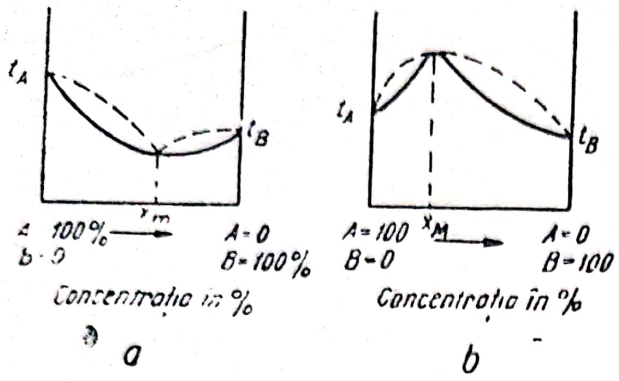


Fig. 109. Diagrame de fierbere ale unor sisteme binare miscibile.

Considerînd diagramele temperatură de fierbere-concentraţie, ale amestecurilor binare miscibile, sînt posibile trei cazuri:

Cazul I. Curbele reprezentînd compoziţia lichidului şi compoziţia vaporilor nu au nici maxime nici minime (fig. 107).

Cazul II. Curbele (fig. 109, *a*) prezintă un minim corespunzător concentraţiei x_m în componentul *B*. Se vede că pentru concentraţia x_m, compoziţia vaporilor este identică cu a lichidului din care provin, iar temperatura de fierbere este constantă. Amestecul azeotrop corespunzător concentraţiei x_m este pozitiv, temperatura lui de fierbere fiind mai scăzută decît temperaturile componenţilor *A* şi *B*. De exemplu, amestecul alcool etilic — apă cu 95,57% (în greutate) alcool, fierbe la 78,15° faţă de 78,32°, temperatura de fierbere a alcoolului etilic absolut şi 100° temperatura de fierbere a apei (la presiunea normală). Temperatura de fierbere a azeotropului fiind inferioară temperaturii de fierbere a alcoolului, pur nu se poate obţine alcool etilic pur prin distilare, ci numai un amestec cu 95,57% alcool.

Cazul III. Curbele (fig. 109, *b*) prezintă un maxim corespunzător concentraţiei x_M în componentul *B*. Amestecul azeotrop corespunzător este negativ, temperatura lui de fierbere fiind mai înaltă decît temperaturile componenţilor *A* şi *B*. De exemplu, amestecul acid azotic — apă cu 68% (în greutate) acid azotic fierbe la 121,9° faţă de 78,5° temperatura de fierbere a acidului azotic şi 100° temperatura de fierbere a apei la presiune normală.

Din amestecuri binare (lichide) care formează amestecuri azeotrope nu se pot separa prin distilare (la presiune constantă) cei doi componenţi, ci numai unul din componenţi şi amestecul azeotrop. Dacă se variază presiunea, azeotropul se comportă ca un amestec obişnuit: temperatura de fierbere se schimbă, compoziţia vaporilor diferă de cea a lichidului din care provin, iar componenţii se pot separa în stare pură prin distilare fracţionată. Adesea, la modificarea presiunii are loc o deplasare a azeotropului spre o compoziţie diferită de cea de la presiunea atmosferică şi de aceea pentru a realiza separarea componenţilor sînt necesare modificări mari ale presiunii.

b. Procedee de distilare

Dintre procedeele de distilare cunoscute, în industrie se folosesc frecvent următoarele: *distilarea simplă* sau *diferenţială*, *distilarea cu vapori de apă şi rectificarea*, iar în cazuri speciale: *distilarea azeotropă*, *distilarea extractivă şi distilarea moleculară*.

1) **Distilarea simplă sau diferenţială.** În acest procedeu, amestecul de lichide se transformă prin fierbere în vapori, iar vaporii se condensează total şi se elimină, fără reîntoarcerea în aparatul de distilat a unei părţi din produsul condensat. Pentru o separare eficientă este necesar ca componenţii să aibă temperaturi de fierbere mult diferite.

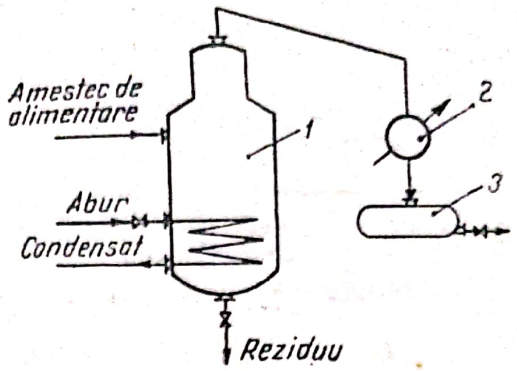


Fig. 110. Instalaţie de distilare simplă.

Distilarea simplă se foloseşte în cazurile în care nu este necesară o separare completă a amestecului de componenţi şi cînd se urmăreşte separarea din amestecurile lichide a impurităţilor nevolatile sau greu volatile. În cazul unor amestecuri complexe de lichide (ca petrolul sau gudroanele de cărbuni), prin distilare se pot colecta un număr mai mare de fracţiuni, distilarea numindu-se fracţionată.

O instalaţie de distilare simplă (fig. 110) este constituită dintr-o blază *1*, prevăzută cu o serpentină de abur, un orificiu pentru evacuarea reziduului şi un dom (la partea superioară) cu orificiu, pentru evacuarea vaporilor. Vaporii trec în răcitorul-condensator *2*, iar condensatul format se culege în vasul de recepţie *3*. În cazul unei distilări fracţionate, distilatul este colectat pe rînd în mai multe vase de recepţie. Distilarea continuă pînă la atingerea temperaturii prescrise, măsurată cu un termometru la partea superioară a blazei; atunci, încălzirea se opreşte, reziduul este evacuat şi se introduce o nouă cantitate de amestec pentru distilare.

Pentru realizarea unei purităţi mai avansate a distilatului, uneori la partea superioară a blazei se montează un condensator răcit cu apă, numit în acest caz *deflegmator*, în care are loc condensarea vaporilor de component mai greu volatil şi reîntoarcerea condensatului în blază. Acesta corespunde la o concentrare a vaporilor în component mai uşor volatil.

2) **Rectificarea** constă dintr-o succesiune de evaporări şi condensări, datorită schimbului de căldură ce are loc între vaporii produşi prin încălzire şi o parte din lichidul rezultat prin condensarea vaporilor, recirculat în instalaţie sub denumirea de reflux.

Prin rectificare se realizează atît separarea în stare pură a componenţilor din amestecurile binare cît şi separarea unor fracţiuni înguste concentrate din amestecurile complexe.

Industrial, distilarea cu rectificare se conduce la presiune constantă (atmosferică sau în vid).

Rectificarea se efectuează în coloane cu acţiune continuă sau discontinuă. Cele mai răspîndite coloane sînt cele cu acţiune continuă, prevăzute cu talere şi clopote sau cu umplutură.

Coloanele de formă cilindrică *1* construite din oţel, cu înălţimi relativ mari, sînt împărţite în interior de talere *2*, pe care sînt aşezate clopotele *3* (uneori, cîteva sute de clopote pe un singur taler).

Scanned with OKEN Scanner

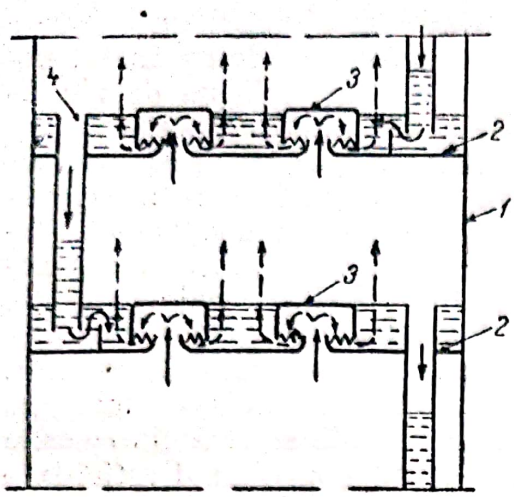


Fig. 111. Schema de funcționare a unei coloane cu talere și clopote.

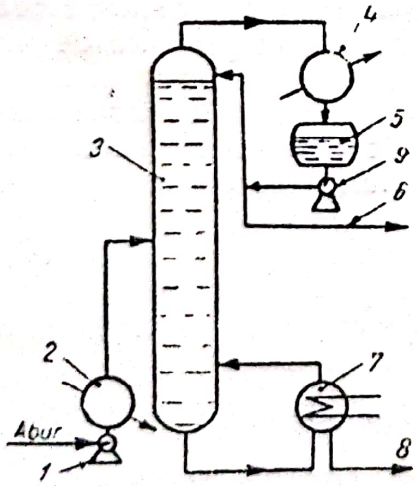


Fig. 112. Instalație de rectificare continuă.

Talerele și clopotele reprezintă elemente de mărire a suprafeței de contact între vaporii ce urcă în coloană și refluxul lichid ce coboară, pentru realizarea schimbului de căldură.

Vaporii trec de la un taler inferior la altul superior (fig. 111) prin tuburi scurte care străbat talerul, deasupra căruia sînt plasate clopote.

Fracțiile lichide din coloană coboară de pe un taler superior pe altul inferior, prin țevi care formează *„preaplinuri" 4*, constituind refluxul interior al coloanei.

Pe fiecare taler se formează o închidere hidraulică, vaporii care circulă de jos în sus în coloană, trecînd pe sub clopote, sînt obligați să barboteze prin lichidul de pe talere. Cu această ocazie, datorită contactului intim care se realizează între vapori și lichid, are loc un schimb de căldură între vaporii proveniți dintr-o distilare precedentă și lichidul condensat aflat pe taler. Vaporii răcindu-se, cei ai componentelor mai greu volatile vor condensa îmbogățind lichidul de pe talere; lichidul de pe taler încălzindu-se, componentele mai ușor volatile se vor vaporiza, iar vaporii formați vor trece pe talerul imediat superior, îmbogățind vaporii în componente ușor volatile. În acest mod, vaporii circulă în coloană de jos în sus, iar lichidul condensat de sus în jos. La partea superioară (vîrful) a coloanei se adună componentele cele mai volatile, iar la partea inferioară, componentele cele mai puțin volatile.

Pe la vîrful coloanei se introduce „refluxul extern" (fig. 112), care este un lichid bogat în component ușor volatil, rezultat prin condensarea unei părți a vaporilor ce ies din coloană de pe ultimul taler, într-un condensator special numit *deflegmator*.

O instalație de rectificare în mers continuu (fig. 112) funcționează în

Scanned with OKEN Scanner

felul următor: amestecul de distilat este trimis cu ajutorul unei pompe *1* în preîncălzitorul *2* pentru încălzire la o temperatură determinată, necesară pentru funcţionarea coloanei. De aici intră în coloana de rectificare *3* pe un anumit taler. În coloană, lichidul coborînd întîlneşte vaporii generaţi de fierbătorul *7*, care urcă de la baza coloanei şi pierde treptat componentele uşor volatile ce trec în vapori, el îmbogăţindu-se în componente greu volatile. Produşii greu volatili se elimină prin conducta *8*. Vaporii adunaţi la partea superioară a coloanei sînt condensaţi în condensatorul *4* prin răcire cu apă, iar din condensatul colectat în vasul de recepţie *5* o parte este reintrodus în coloană (pe la vîrf) sub formă de reflux cu ajutorul pompei *9*, iar restul se elimină prin conducta *6* ca produs rectificat. Refluxul (rece) are rolul de a condensa vaporii componenţilor mai grei ajunşi la partea superioară a coloanei, nepermiţîndu-le să iasă din coloană o dată cu vaporii componentelor mai uşor volatile, contribuind astfel la o mai bună separare în coloană.

Rectificarea se poate efectua în proces discontinuu sau continuu. Cînd cantitatea de amestec supus rectificării este mică, rezultă în şarje rare sau de compoziţie variată, se foloseşte rectificare discontinuă. În acest caz, fierbătorul coloanei se încarcă cu şarja de amestec, care este adusă la fierbere şi rectificată pînă ce conţinutul în component uşor din fierbător scade sub o anumită limită, sub care operaţia nu mai poate fi continuată din motive tehnologice sau economice. Pentru cantităţi mari de amestec se foloseşte rectificarea continuă (fig. 112), la care, în orice punct al instalaţiei, debitele, concentraţiile, presiunile şi temperaturile rămîn constante după ce coloana a intrat în regim de funcţionare.

3) **Distilarea cu vapori de apă** este o distilare simplă, care se aplică cu deosebire la separarea amestecurilor eteroazeotrope, cu componente nemiscibile sau parţial miscibile.

Distilarea cu vapori de apă se bazează pe proprietatea lichidelor nemiscibile de a fierbe la o temperatură mai scăzută decît a fiecărui component în parte (v. pag. 134); aceasta face posibilă separarea componentelor ce se descompun la o temperatură ridicată (apropiată de temperatura de fierbere a componentei la presiune atmosferică).

Dacă la un lichid A, nemiscibil cu apa, se adaugă apă B, temperatura de fierbere a amestecului rezultat la presiunea atmosferică va fi sub 100°. Presiunea totală de vapori deasupra amestecului, p este egală cu suma presiunilor parţiale a componenţilor la aceeaşi temperatură.

$$p = p_A + p_B.$$

La presiunea atmosferică ($p = 760$ torr) presiunea parţială a vaporilor de apă deasupra amestecului va fi:

$$p_B = p - p_A < p \qquad \text{deci} \qquad p_B < 760 \text{ torr}.$$

Vaporilor de apă saturaţi, la o presiune mai mică de 760 torr, le vor corespunde temperaturi sub 100°. Relaţia rămîne valabilă la orice altă presiune.

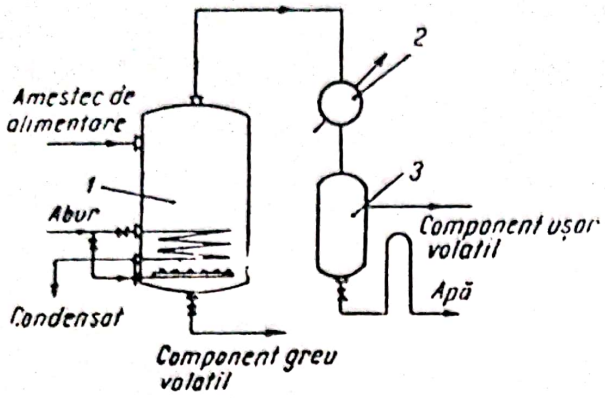


Fig. 113. Instalaţii de distilare cu vapori de apă.

Temperatura de distilare cu vapori de apă a unui lichid se poate afla dacă se cunosc presiunile de vapori ale lichidului dat şi ale apei.

Distilarea cu vapori (fig. 113) se realizează în blaze de distilare *1*, prevăzute cu încălzire indirectă şi barbotoare pentru introducerea aburului direct. Vaporii lichidului uşor volatil şi vaporii de apă condensează în condensatoare *2*, iar condensatele se culeg în vase de recepţie *3*, care au şi rolul de decantoare (separă apa de lichidul uşor volatil).

4) **Distilarea azeotropă.** Amestecurile azeotrope nu pot fi separate prin rectificarea obişnuită, deoarece au aceeaşi compoziţie în faza lichidă şi în faza vapori. De asemenea, amestecurile conţinînd componenţi cu temperaturi de fierbere foarte apropiate sînt greu de separat, necesitînd coloane înalte şi cantitate mare de reflux. În aceste cazuri se poate folosi distilarea azeotropă, care constă în adăugarea la amestecul supus distilării a unui nou component, cu rolul de agent de antrenare selectiv, ce poate forma azeotropi cu unul sau cu toţi componeţii din amestec. De exemplu, la prepararea alcoolului etilic absolut (din azeotropul cu apă) prin distilare cu benzen, acesta formează trei azeotropi: apă-benzen cu 29,6% moli apă, cu T_f 69,25°; alcool-benzen, cu 44,8% moli alcool, T_f 68,24° şi apă-alcool-benzen, cu 23,3% apă, 22,8% benzen, T_f 64,86°. Toţi aceşti azeotropi au temperaturi de fierbere mult inferioare alcoolului absolut (78,32°) şi de aceea se separă pe la vîrful coloanei într-o fracţiune alcool-benzen, se recirculă în coloana de distilare azeotropă şi într-o fracţiune alcool-apă, care se recirculă în coloana de concentrare a alcoolului (cu obţinerea azeotropului cu apă).

Alcoolul absolut în exces se elimină pe la baza coloanei de distilare azeotropă.

Separarea prin distilare azeotropă se simplifică în cazul cînd unul din componenţi nu formează azeotrop cu antrenantul, care se îndepărtează pe la baza coloanei.

De asemenea, procesul se simplifică mult dacă antrenantul nu este miscibil cu componentul antrenat. Un astfel de exemplu îl constituie distilarea apei din amestecul fenol-apă cu ajutorul benzenului.

5) **Distilarea extractivă.** Pentru separarea componenţilor unui amestec binar, greu de separat prin rectificare obişnuită, i se poate adăuga acestuia un solvent al componentei mai puţin volatile. Solventul adăugat, a cărui presiune de vapori trebuie să fie mai mică decît presiunile de vapori ale componenţilor amestecului, măreşte astfel volatilitatea relativă a componentului mai volatil, care se vaporizează uşor din amestec. Componetul cu

Scanned with OKEN Scanner

volatilitatea mai mică părăseşte coloana pe la partea inferioară, o dată cu solventul, sub formă de soluţie, ca fracţiune grea, din care se separă solventul prin rectificare. Solventul se adaugă cu debit constant pe unul din talerele superioare ale coloanei.

Prin distilare extractivă se poate separa, de exemplu, benzenul (T_f 80,1°) de ciclohexan (T_f 80,8°), folosind fenolul (T_f 182°) ca solvent. Benzenul şi ciclohexanul formează un azeotrop cu 45% ciclohexan, cu T_f 77,5°. Adăugînd fenol, volatilitatea ciclohexanului creşte, depăşind pe cea a benzenului. Această separare se poate realiza (fig. 114) într-o coloană de distilare extractivă *1*, în care amestecul de benzen şi ciclohexan se introduce în punctul *F*, situat aproximativ la mijlocul coloanei, iar fenolul în punctul *S*, situat aproape de vîrful coloanei. Pe la vîrful coloanei *1* ies vaporii de ciclohexan pur, din care, după condensare, o parte se reintroduce în coloană ca reflux. Fracţiunea grea care conţine benzenul şi fenolul este trecută în coloana de funcţionare obişnuită *2*, în care se separă benzenul ca distilat şi fenolul ca reziduu. Fenolul este recirculat.

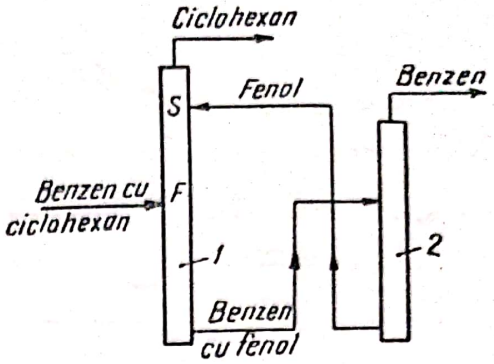


Fig. 114. Separarea benzenului de ciclohexan prin distilare extractivă.

6) **Distilarea moleculară** se realizează la un vid înaintat de circa 10^{-3}—10^{-4} torr şi este un caz particular de distilare în vid.

Procedeul constă în introducerea amestecului supus distilării între două suprafeţe, una de evaporare şi alta de condensare, aşezate paralel la 2-3 mm distanţă. Suprafeţele sînt menţinute la o diferenţă de temperatură de circa 100°C. În aceste condiţii, moleculele componentului uşor volatil învinge forţele de atracţie moleculară şi, după ce părăsesc suprafaţa de vaporizare, sînt captate pe suprafaţa de condensare. Pe suprafaţa de condensare sînt prevăzute jgheaburi pentru îndepărtarea diferitelor fracţiuni.

Vidul înaintat necesar se realizează cu ajutorul pompelor de vid (v. cursul de fizică-mecanică).

Distilarea moleculară se aplică în industrie la obţinerea de uleiuri minerale speciale, la separarea vitaminelor şi sterinelor din uleiurile şi grăsimile naturale şi la separarea unor produşi organici macromoleculari.

9. OPERAŢII DE SORBŢIE[1]

Principalele operaţii de sorbţie sînt *absorbţia* şi *adsorbţia*.

Prin *absorbţie* se înţelege trecerea prin difuziune a unui gaz într-un lichid, în care gazul este solubil.

[1] Legile proceselor de sorbţie sînt tratate în: G. Niac, *Chimie fizică*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1966.

Prin *adsorbţie* se înţelege operaţia de reţinere a gazelor, vaporilor sau substanţelor dizolvate pe suprafaţa unor corpuri solide numite adsorbanţi.

Operaţia inversă, de punere în libertate a gazelor, vaporilor sau substanţelor dizolvate, se numeşte *desorbţie*.

Cînd adsorbţia este însoţită de o condensare a componentului adsorbit în capilarele corpului solid, fenomenul se numeşte *condensare capilară*.

Dacă între absorbant sau adsorbant şi absorbit sau adsorbit au loc reacţii chimice, fenomenul este numit *chemosorbţie*.

a. Absorbţia

Procesul de *absorbţie* este influenţat de presiune, temperatură, natura absorbantului, caracteristicile utilajului, concentraţia componenţilor şi de suprafaţa de contact.

Absorbţia este favorizată de scăderea temperaturii şi de creşterea presiunii, deoarece aceasta este însoţită de o creştere a concentraţiei substanţei care se absoarbe.

În general, procesul de absorbţie decurge exotermic şi de aceea este necesară răcirea lichidului absorbant şi a gazului.

Aparatele de absorbţie — absorbitoarele — sînt astfel construite, încît să creeze o suprafaţă cît mai mare de contact între absorbant şi absorbit şi să ocupe în acelaşi timp un spaţiu cît mai redus.

După modul cum este realizat contactul între absorbant şi gaz se deosebesc absorbitoare de suprafaţă, peliculare, prin barbotare şi prin pulverizare.

1) **Absorbitoarele de suprafaţă,** avînd o suprafaţă mică de contact, au o eficacitate redusă şi de aceea se folosesc numai pentru gaze foarte solubile (HCl). Unul din tipurile de absorbitoare de suprafaţă (fig. 115) este confecţionat din ţevi de cuarţ, faolit (grafit impregnat cu bachelită) sau alte materiale antiacide. Ţevile, în formă *S*, sînt unite între ele, permiţînd circulaţia lichidului (de sus în jos) prin preaplinuri. Gazul circulă în contracurent. Pentru a mări eficacitatea absorbţiei, suprafeţele exterioare ale ţevilor sînt răcite cu apă.

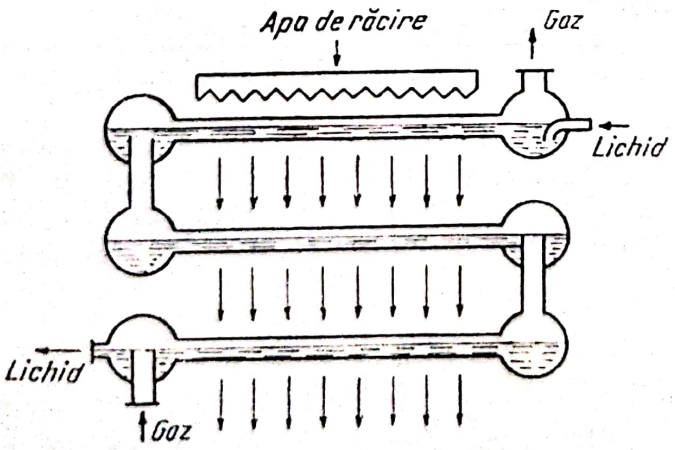
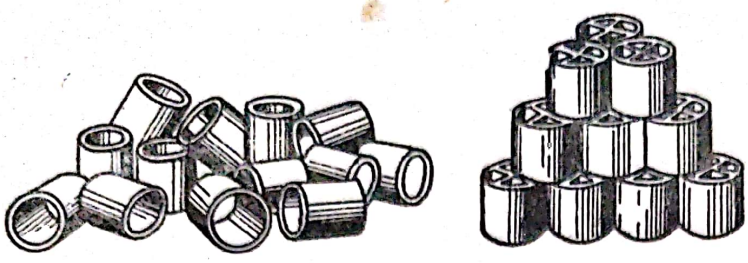


Fig. 115. Absorbitor de suprafaţă.

2) **Absorbitoarele peliculare** realizează o suprafaţă mare de contact între absorbantul care curge sub formă de peliculă sau de stropi şi gaze. Unul din tipurile de absorbitoare, frecvent folosit datorită construcţiei simple, este *coloana cu umplutură*. Coloa-



a b

Fig. 116. Inele ceramice.

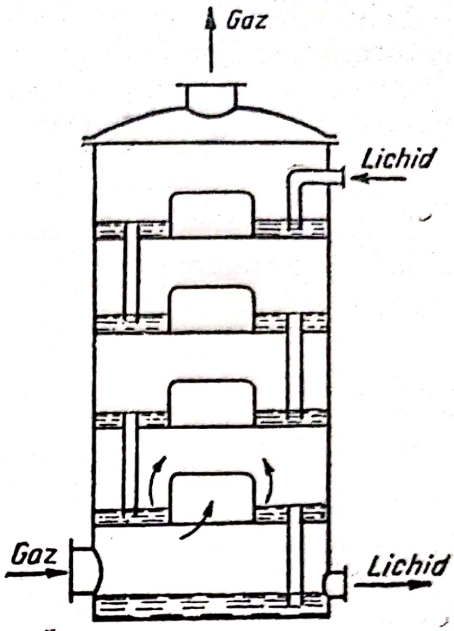


Fig. 117. Absorbitor cu barbotare.

nele și umplutura se construiesc din oțel și alte aliaje rezistente la acțiunea agenților chimici, din materiale ceramice etc. Umplutura trebuie să aibă o suprafață specifică mare și o greutate specifică mică. Frecvent se folosesc inelele ceramice numite și inele R a s c h i g (fig. 116), așezate neregulat *a* sau cu pereți despărțitori, așezate regulat *b*. Pentru eliminarea căldurii se construiesc răcitoare exterioare coloanei, cu recirculația lichidului absorbant (fig. 166).

3) **Absorbitoarele cu barbotare** realizează contactul între cele două faze prin trecerea bulelor de gaz printr-un strat de lichid static sau în mișcare lentă. Dintre acestea, cele mai răspîndite sînt absorbitoarele cu barbotare (fig. 117), care se aseamănă din punctul de vedere al construcției și al principiului de funcționare cu coloanele de rectificare. Lichidul se scurge de pe un taler pe altul prin tuburi preaplin, iar gazul, circulînd în contracurent cu lichidul barbotează prin acesta.

4) **Absorbitoarele cu pulverizare** realizează un contact intim între cele două faze prin pulverizarea lichidului în spațiul de absorbție, cu ajutorul unor dispozitive speciale.

Instalațiile de absorbție cuprind, pe lîngă aparatul de absorbție, și aparatul de desorbție (o coloană de dsitilare), în care se separă solventul de gazul absorbit (v. de exemplu, în fig. 134). Pe lîngă acestea, instalațiile mai cuprind: răcitoare, rezervoare pompe, schimbătoare de căldură.

b. Adsorbția

Moleculele substanțelor adsorbite sînt reținute pe suprafața adsorbantului solid, datorită existenței a două tipuri de forțe, cărora le corespund două tipuri de *adsorbție*:

— *adsorbția fizică*, care se datorește unor forțe slabe de tip van der Waals. În acest caz, pe întreaga suprafață a adsorbantului are loc formarea unui strat mono sau polimolecular, însoțită de o dezvoltare de căldură (căldura de adsorbție) egală aproximativ cu căldura de condensare;
— *adsorbția chimică*, care se datorește unor forțe de natură chimică. Căldura dezvoltată este mai mare decît în cazul adsorbției fizice, putînd atinge ordinul de mărime al căldurilor de reacție (10—100 kcal/mol).

Capacitatea de adsorbție (cantitatea în grame de substanță adsorbită de un gram sau un centimetru cub de adsorbant) depinde de natura adsorbantului, natura substanței adsorbite, de concentrația sau presiunea parțială a adsorbitului și de temperatură. Creșterea presiunii, la temperatură constantă, grăbește procesul de adsorbție, în timp ce creșterea temperaturii micșorează cantitatea de substanță adsorbită.

Moleculele unui gaz se adsorb pe suprafața solidului pînă se stabilește un echilibru, cînd numărul de molecule ce se adsorb este egal cu numărul de molecule ce se desorb în unitatea de timp.

Dintr-un amestec de gaz la început se adsorb toate moleculele în aceeași măsură, apoi unele molecule, în general cele mai mari și cele cu temperatură critică mai înaltă dislocuiesc alte molecule, încît pe suprafața solidului rămîne numai o componentă din amestecul de gaze, putîndu-se realiza separarea ei.

Deși toate materialele solide adsorb gaze și lichide pe suprafața lor, numai unele au o capacitate de adsorbție suficientă pentru a putea fi utilizate. Materialele cu capacitate mare de adsorbție au o structură poroasă fie naturală, fie rezultată în urma unor prelucrări.

Ca adsorbanți se folosesc:

Cărbunele activ, care se obține prin activarea mangalului de lemn de fag cu vapori de apă supraîncălziți; este frecvent folosit la separarea gazolinei din gazele de sondă separarea benzenului din gazele de cocserie, rafinarea zahărului și a uleiurilor animale și vegetale, purificarea apelor (dezodorizare, decolorare etc.), purificarea gazelor, în măștile de gaz etc.

Gelul de silice sau silicagelul obținut din silicat de sodiu prin tratare cu acizi minerali, spălarea și uscarea acidului silicic precipitat, este un material foarte poros, care se folosește la purificarea gazelor și mai ales la uscarea lor.

Argilele sau *pămînturile decolorante* (cu structură bentonitică), naturale sau activate prin tratare cu acid clorhidric sau sulfuric, sînt folosite la decolorarea și rafinarea produselor petroliere.

Bauxita, activată tot prin tratare cu acizi minerali și *cărbunele de oase*, obținut prin calcinarea oaselor la 400—500 °C, se folosesc la rafinarea zahărului.

Procedeele de adsorbție pot fi statice sau dinamice.

În *procedeele statice* lichidul de tratat se amestecă cu adsorbantul praf prin agitare, după care lichidul este decantat sau filtrat.

În *procedeele dinamice* lichidele sau gazele sînt trecute printr-un strat de adsorbant, granule; cînd căldura dezvoltată în adsorbitor este mare, în stratul de absorbant se introduc dispozitive de răcire.

Scanned with OKEN Scanner

Instalaţiile de adsorbţie dinamică lucrează în patru faze: adsorbţie, desorbţie, uscare şi răcire.

În faza de adsorbţie gazul străbate stratul de adsorbant de jos în sus, pînă cînd apar urme din componentul care trebuie adsorbit în gazul rezidual.

Faza de desorbţie constă în aducerea adsorbantului în condiţii favorabile desorbţiei, prin încălzire sau antrenare cu vapori.

Apa reţinută de adsorbant, în timpul fazei de desorbţie, este îndepărtată prin trecerea unui gaz uscat cald peste adsorbant.

Faza de răcire, care se realizează cu un gaz rece, este necesară pentru aducerea adsorbantului în condiţiile de temperatură necesare reînceperii ciclului.

Pentru ca procesul de adsorbţie să fie continuu sînt necesare mai multe adsorbitoare, care se introduc pe rînd în circuit printr-un sistem de ventile acţionate manual sau automat. Un proces continuu se poate realiza şi prin circulaţia adsorbantului în contracurent cu gazul. Adsorbantul circulat în adsorbitor este trecut apoi într-un desorbitor, unde se eliberează adsorbitul ce se condensează, iar adsorbantul este readus pneumatic în adsorbitor (pe la partea superioară).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VI

PREPARAREA SUBSTANȚELOR MINERALE

O serie de industrii chimice, ca și industriile metalurgice și ale materialelor de construcție, folosesc ca materii prime substanțe minerale. Pentru a putea fi folosite substanțele minerale sînt supuse unor *operații de pregătire (preparare)*.

1. METODE DE PREPARARE A SUBSTANȚELOR MINERALE UTILE

Prin *prepararea substanțelor minerale* se înțelege complexul de operații mecanice sau termice la care sînt supuse substanțele minerale utile în vederea îmbunătățirii calității lor, respectiv a adaptării la condițiile optime cerute de diferite procese, în care urmează să fie utilizate sau valorificate. Se supun prepărării minereurile feroase și neferoase, cărbunii, substanțele minerale nemetalifere (sarea, grafitul, azbestul, caolinul etc.), precum și majoritatea rocilor industriale.

Prepararea minereurilor metalifere are ca scop concentrarea lor. Datorită imposibilității separării totale a mineralelor utile de steril, între cantitatea de minerale utile conținută în minereul brut și cantitatea de minerale utile ajunsă în concentrat există o diferență, care constituie *pierderea de concentrare*.

Prepararea cărbunilor urmărește: reducerea conținutului în cenușă sau în substanțe dăunătoare (cum este sulful), obținerea de clase granulometrice cerute de consumator, desecarea cărbunilor de apa de zăcămînt sau de apa reținută în timpul extracției sau prepărării și brichetarea cărbunelui mărunt.

După scopul urmărit, se deosebesc operații de preparare privind modificarea granulometriei mineralelor și îmbogățirea lor în substanțe utile (tabela 7). De asemenea, după cum se poate vedea în tabela 7, se pot distinge două grupe mari de operații: mecanice și termice.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 7

Clasificarea generală a operațiilor de preparare mecanică și termică

	Scopul urmărit	Operații	
		de preparare mecanică	de preparare termică
Modificarea granulometrică a materialelor	*A*) Reducerea volumetrică a bucăților. *B*) Unirea particulelor fine în bucăți mari *C*) Separarea materialelor în clase de dimensiuni	Sfărîmare Aglomerare mecanică (brichetare, peletizare) Clasare (volumetrică, gravimetrică, centrifugă)	— Aglomerare Cocsificare —
Modificarea conținutului în substanțe utile	*A*) Îndepărtarea balastului solid (steril) și separarea materialelor după specii mineralogice *B*) Îndepărtarea balastului lichid (umiditate) *C*) Îndepărtarea materialelor volatile (organice, anorganice)	Concentrare (manuală, gravimetrică, magnetică, electrostatică, flotație) Desecare (îngroșare, centrifugare, filtrare)	— Uscare Calcinare, prăjire, aglomerare, semicocsificare, cocsificare

a. Prepararea mecanică

Prepararea mecanică a substanțelor minerale utile cuprinde operații în care materialele prelucrate nu suferă modificări chimice sau structurale.

După mediul în care au loc, operațiile de preparare mecanică pot fi uscate (sau pneumatice) și umede (sau hidraulice). Cele mai importante sînt operațiile de concentrare. Acestea sînt însă precedate de operații de sfărîmare și clasare.

În funcție de principiile care stau la baza lor, operațiile de concentrare se pot clasifica astfel (tabela 8):

Tabela 8

Clasificarea operațiilor de concentrare

Prin alegere	manual → pe mese / pe benzi electrostatic electromagnetic
Pe cale umedă	gravimetric — zetajul umectare — flotația sedimentare filtrare
Pe cale uscată	gravimetric pneumatic

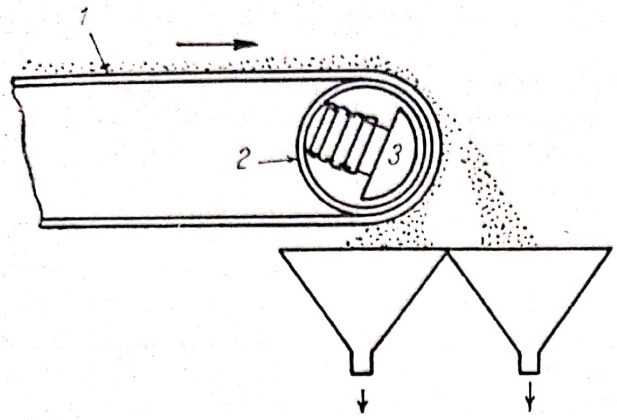


Fig. 118. Separator magnetic cilindric.

1) **Concentrarea prin alegere manuală,** care se bazează pe diferenţa de culoare şi de luciu, deşi este o metodă foarte veche, se foloseşte încă şi astăzi mai ales pentru clasele mai mari de 100—120 mm, pentru care metodele mecanizate nu sînt mai economice. Se realizează de către muncitori, aşezaţi pe lîngă mese sau benzi de sortare, prin îndepărtarea sterilului. Dacă sterilul reprezintă un procent prea mare sau este înglobat cu mineralul util în acelaşi bulgăre, alegerea manuală nu este recomandată.

2) **Concentrarea electrostatică** se bazează pe conductivităţile electrice diferite ale mineralelor şi pe forţele diferite care acţionează asupra acestora cînd sînt trecute printr-un cîmp electric. Diferenţa între conductivităţile electrice ale mineralelor se poate mări prin încălzire ori prin tratare cu diferite substanţe anorganice sau organice (acizi, baze, uleiuri etc.), care măresc sau micşorează conductivitatea mineralelor.

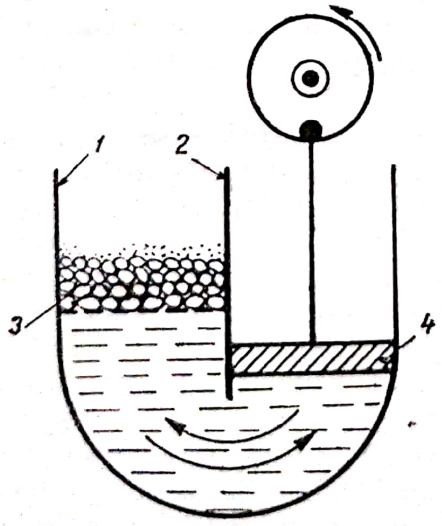


Fig. 119. Instalaţie de zetaj.

3) **Concentrarea magnetică** este procedeul principal de separare a minereurilor de fier; se bazează pe permeabilitatea, respectiv susceptibilitatea magnetică diferită a minereurilor. Unul din tipurile de separatoare magnetice (fig. 118) este alcătuit dintr-un cilindru confecţionat din material nemagnetizabil, în interiorul căruia se află o serie de magneţi ficşi *3*. Cilindrul *2* este în acelaşi timp rola de la finele unei benzi transportoare *1*. Materialul transportat de bandă cade direct de pe ea, dacă nu este atras de

magneţi, sau rămîne mai mult timp prins de bandă, dacă este atras de magneţi, putîndu-se astfel separa.

Printre metodele de concentrare pe cale umedă *gravimetrice* foarte răspîndită este metoda care foloseşte un curent de apă vertical, alternativ, ascendent şi descendent, numită *zetaj*. Minereurile supuse zetajului au dimensiuni de 50—0,5 mm, iar cărbunii de 100—1 mm.

O maşină de zetaj (fig. 119) este construită în principiu dintr-o cadă de lemn sau metal *1*, împărţită în două printr-un perete vertical *2*. Compartimentele rezultate comunică între ele pe la partea inferioară. Unul din compartimente este prevăzut cu un ciur *3*, pe care se aşază minereurile sau cărbunii. Al doilea compartiment este prevăzut cu un piston *4*, pus în mişcare printr-un sistem bielă-manivelă. Instalaţia se umple cu apă, astfel că minereul de pe ciur şi pistonul se găsesc scufundate în apă. Datorită mişcării pulsatorii a pistonului, apa este pusă în mişcare în acelaşi ritm cu pistonul. La coborîrea pistonului, apa din compartimentul ciurului se ridică şi o dată cu ea şi materialul. Granulele uşoare se vor ridica mai mult, iar cele mai grele mai puţin. La coborîrea apei, granulele mai grele vor coborî mai repede, iar cele uşoare mai încet. Dacă dimensiunile granulelor nu sînt prea diferite, după un număr de pulsaţii ele se aşază în straturi, în funcţie de densitate. Cu dispozitive speciale straturile sînt apoi separate între ele.

4) **Concentrarea prin flotaţie** se bazează pe proprietatea substanţelor minerale de a fi mai mult sau mai puţin udate de apă. Datorită fenomenului de udare selectivă cu apă a mineralelor conţinute în minereu, unele particule mici de material solid pot pluti într-un lichid, deşi au densitatea mai mare decît acesta. Materialele flotabile nu se umezesc cu apa (sînt hidrofobe, fig. 120, *a*), în timp ce materialele neflotabile se umezesc (sînt hidrofile, fig. 120, *b*).

Pe acest fenomen se bazează *flotaţia peliculară*, prima metodă folosită în practica industrială, dar care a fost abandonată din cauza productivităţii şi selectivităţii reduse. După această metodă, minereul măcinat este trecut în strat subţire la suprafaţa apei; particulele hidrofile cad la fund, iar particulele hidrofobe rămîn la suprafaţă, putîndu-se astfel separa de primele.

Deosebirea dintre minereurile hidrofobe şi cele hidrofile se poate accentua prin tratarea minereului cu un ulei care are afinitate mult mai mare pentru materialele hidrofobe decît pentru cele hidrofile. Pe această proprietate se bazează *flotaţia de ulei*, care se mai foloseşte astăzi la prepararea şlamurilor de cărbune. Metoda constă în tratarea acestora cu 10—20% uleiuri minerale, după care se produce, datorită greutăţii specifice mai mici, ridicarea uleiului la suprafaţa apei. O dată cu uleiul se ridică şi mineralele hidrofobe, cele hidrofile rămînînd la fundul vasului, în apă. Mineralul hidrofob se separă de ulei prin filtrare sau centrifugare.

O a treia metodă de flotaţie este *flotaţia cu spumă*, care constă în producerea unei spume la suprafaţa suspensiei minerale prin injectare de aer comprimat sau agitarea mecanică şi aderarea mineralelor hidrofobe la suprafaţa bulelor din care este constituită spuma.

Scanned with OKEN Scanner

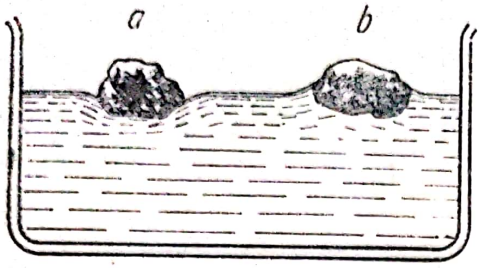


Fig. 120. Comportarea mineralelor la flotaţie

Menţinerea bulelor de aer *1* se realizează prin adăugare de substanţe tensioactive numite *spumanţi*. Molecula unui spumant este constituită dintr-o grupare polară, hidrofilă (—OH > CO, —COOH etc.) şi o grupare nepolară, hidrofobă (un lanţ hidrocarbonat). Partea polară a moleculei spumanaţilor *a* (fig. 121) se orientează către faza lichidă—apa *2*, iar partea nepolară *b* către aer *1*. Ca spumaţi se folosesc: uleiul de pin, uleiul de terebentină, crezolii, alcoolii alifatici superiori, sulfaţii şi sulfonaţii organici etc.

În afară de spumanţi se mai folosesc următorii reactivi de flotaţie:

Reactivi colectori, care sînt substanţe eteropolare, ce conţin grupări hidrofile şi hidrofobe şi grupări cu afinitate pentru metale. Partea polară a moleculelor cu afinitate pentru metale, este legată la interfaţă, în timp ce partea nepolară aerofilă este orientată în afara interfeţei. Colectorii pot fi, ţinînd seama de structura lor chimică, *anionici* ca acizii carboxilici, sulfaţii de alchil, mercaptanii, tiocarbamaţii şi xantogenaţii sau *cationici* ca bazele aminelor terţiare.

Xantogenaţii au molecule trifilice:

$$\text{(metalofilă) } S{=}C\begin{cases} OC_2H_5 \text{ (hidrofobă)} \\ SNa \text{ (hidrofilă)} \end{cases}$$

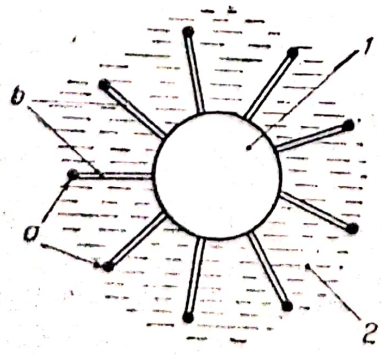


Fig. 121. Orientarea grupărilor polare şi nepolare ale spumanţilor.

Degresanţii sau inhibitorii, care măresc proprietatea hidrofilă a particulelor împiedicînd flotarea. Din această grupă fac parte alcaliile, cianurile, sulfiţii, sulfaţii şi silicaţii metalelor alcaline.

De asemenea se mai folosesc *activanţi*, care anulează efectul degresanţilor, şi *regulatori (agenţi de control)*, care corectează mediul în care se produce flotarea.

Cînd prin flotaţie se urmăreşte concentrarea într-un singur produs a tu-

Scanned with OKEN Scanner

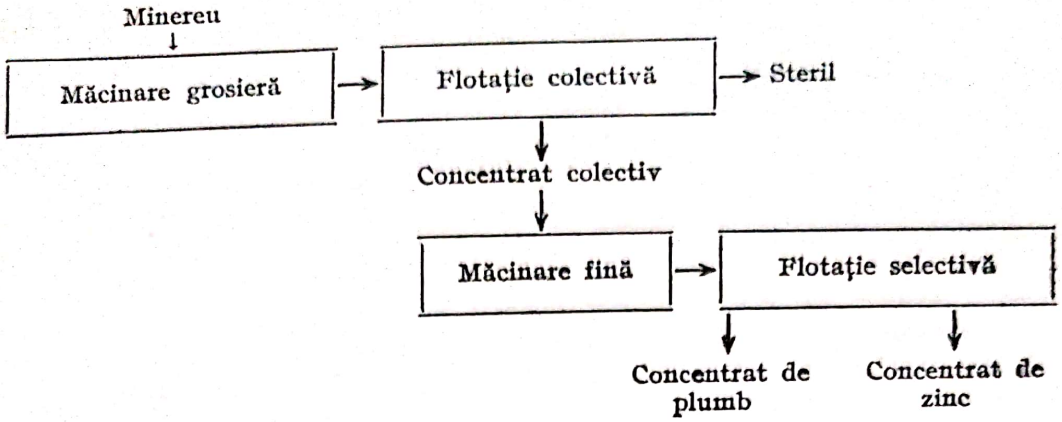


Fig. 122. Schema de flotare a minereurilor de plumb şi zinc.

turor mineralelor utile prezente în minereu (cazul cărbunilor, al minereurilor monometalice şi al unor minereuri polimetalice), flotaţia se numeşte *integrală* sau *colectivă*, iar cînd se urmăreşte obţinerea unui produs în care se concentrează numai o anumită specie mineralogică, flotaţia se numeşte *selectivă*. Dacă prin flotaţia selectivă se urmăreşte obţinerea separată, în concentrate diferite a mineralelor utile din minereu, flotaţia se numeşte *diferenţială*.

Flotaţia se efectuează într-un flux continuu, în mai multe celule, prin care trece succesiv turbureala. Prin colectarea spumei de la toate celulele de flotaţie se obţine un produs impur, un concentrat primar sau preconcentrat, care se supune reflotării, cînd rezultă un concentrat bogat şi produse intermediare, care se supun de obicei după o remăcinare reflotării cu materialul brut. Astfel, în cazul minereurilor complexe de plumb şi de zinc, fin concrescute între ele, dar mai puţin fin asociate cu mineralele de gangă, se aplică o flotare colectivă sulfurilor, urmată de reconcentrarea concentratului colectiv şi de flotarea lui selectivă (fig. 122).

Flotaţia cu spumă este metoda cea mai răspîndită, deoarece are un caracter universal şi este cea mai convenabilă din punct de vedere economic.

În ţara noastră, flotaţia se aplică la obţinerea concentratelor de metale neferoase şi la valorificarea prafului de cărbune, a grafitului, caolinului etc.

După modul cum se realizează menţinerea în suspensie a particulelor minerale, se deosebesc aparate cu agitare pneumatică şi aparate cu agitare mecanică.

La *aparatele cu agitare pneumatică*, folosite mai ales la flotarea cărbunilor şi a minereurilor uşor flotabile, agitarea se efectuează cu ajutorul aerului comprimat (0,1... 0,7 at), care se introduce în turbureala minerală prin membrane poroase sau prin ţevi.

Aparatul de flotaţie cu rotor poros (fig. 123) foloseşte agitarea pneumatică şi este format dintr-o cutie de lemn dreptunghiulară, în interiorul

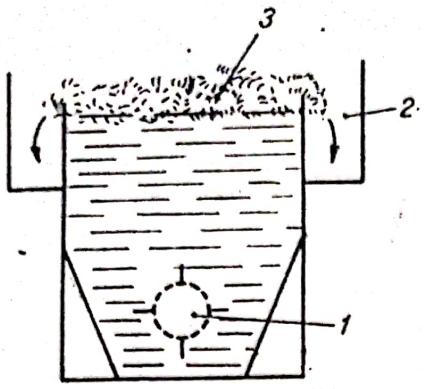


Fig. 123. Aparat de flotație cu rotor poros.

căreia se rotește un tub perforat *1* îmbrăcat în pînză, în care se introduce aer comprimat. Turbureala circulă de la un capăt la celălalt al cutiei (lungă de 9 m), în care timp spuma *3* produsă se colectează la partea superioară a turburelii și aici se evacuează în cele două jgheaburi colectoare *2* așezate de-a lungul cutiei.

La *aparatele cu agitare mecanică*, aerarea se realizează fie numai prin rotirea unor agitatoare, fie prin rotirea agitatoarelor și acțiunea aerului comprimat, introdus prin fundul aparatului sub rotor sau printr-un tub central, în interiorul căruia se rotește axul agitatorului.

Aparatele cu agitare mecanică, avînd productivitate și eficiență mai mare, sînt mult mai răspîndite. În figura 124 este reprezentată o celulă a unui aparat de flotație cu agitare mecanică. În partea inferioară a celulei intră aerul pentru producerea spumei, masa pentru flotație și reactivii. Celula este împărțită în două părți de o sită orizontală, *1*. În partea superioară se adună spuma cu concentratul de minereu care deversează în camera de descărcare a concentratului, *2*.

În partea inferioară se adună sterilul care poate conține produse intermediare. Prin deschiderea *3* și peste pragul *4* produsele intermediare trec în camera intermediară *5* de unde sînt conduse la o altă celulă de flotație în care, în condiții noi — folosind alți reactivi de flotație — are loc o nouă flotație.

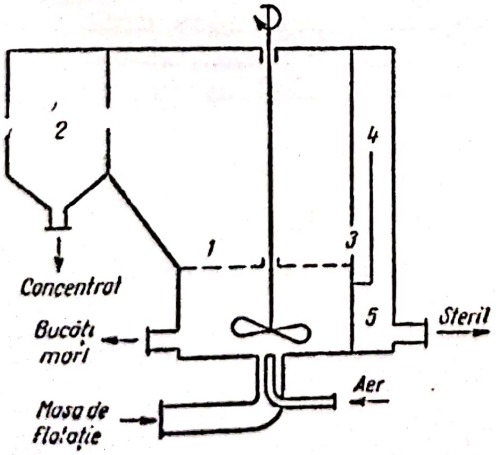


Fig. 124. Aparat de flotație cu tub de aspirație.

b. Prepararea termică

Prepararea termică se realizează prin operații care (cu excepția uscării) conduc la modificări chimice și structurale ale materialelor prelucrate. Aceste

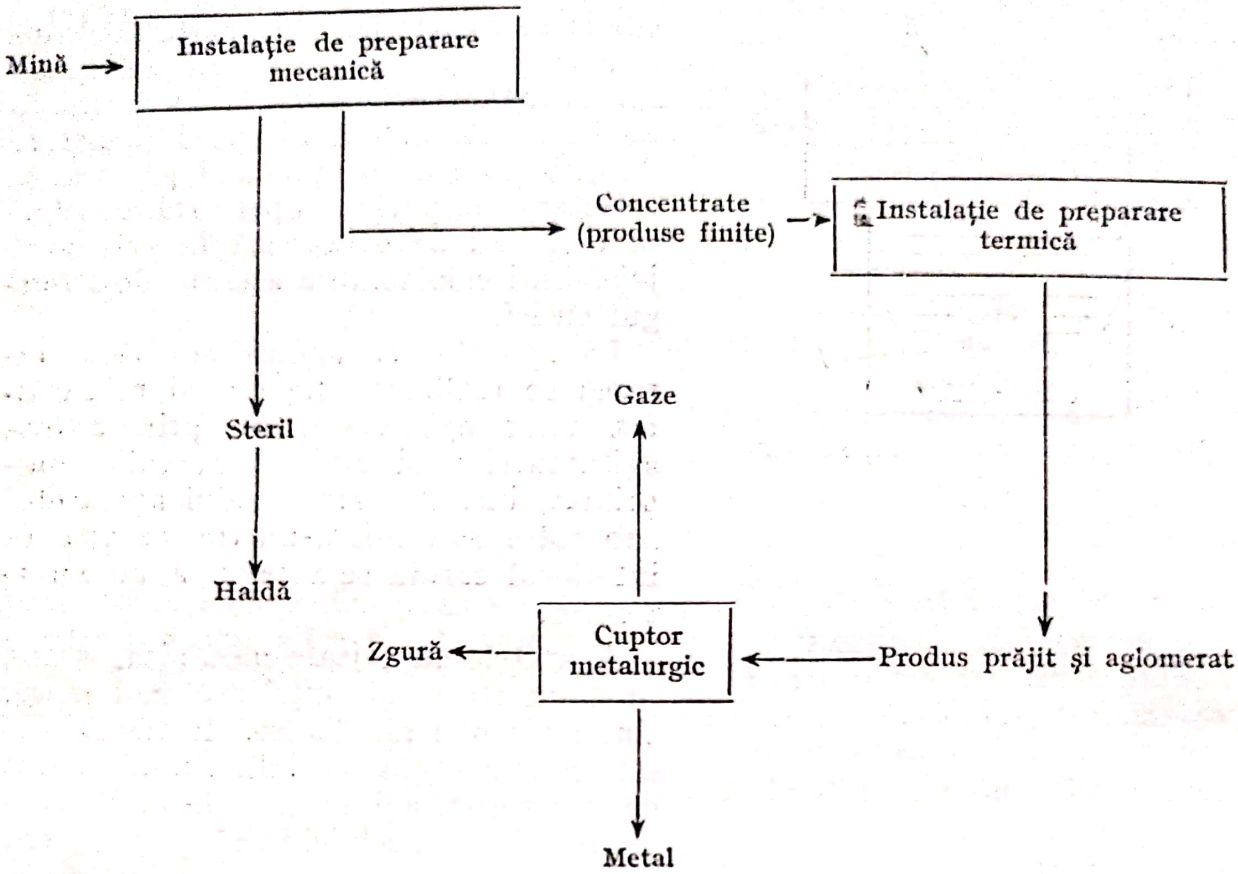


Fig. 125. Prepararea termică a minereurilor.

operații se intercalează între operațiile de preparare mecanică și procesele tehnologice de transformare a materiilor prime. Astfel, minereurile metalice, după ce au suferit o preparare mecanică, sînt supuse unei preparări termice, care constă în prăjirea și aglomerarea lor, după care se supun operațiilor de extragere a metalelor (fig. 125).

Prepararea termică, deși are un cîmp de aplicare mai redus decît prepararea mecanică, a făcut posibilă punerea în valoare a zăcămintelor cu un conținut mai mic de substanțe minerale utile, mărind astfel baza de materii prime pentru multe industrii.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VII

COMBUSTIBILI

Combustibilii sînt substanţe de proveniență organică, care arzînd în aer sau în oxigen dezvoltă o cantitate suficientă de căldură, pentru a putea fi folosiţi drept sursă de căldură în tehnică şi în economia casnică.

După proveniență şi starea de agregare combustibilii se pot clasifica în:

NATURALI
- solizi (lemn, cărbuni)
- lichizi (fracţiunile de ţiţei)
- gazoşi (gazele de sondă, metanul)

ARTIFICIALI
- solizi (cocs, semicocs, mangal)
- lichizi (benzina de cracare)
- gazoşi (gazul de furnal, gaze de generator, gaze de cocserie, acetilenă)

SINTETICI
- benzina obţinută din oxid de carbon şi hidrogen)

Dintre *combustibilii solizi naturali* cei mai folosiţi sînt cărbunii, care se găsesc într-un număr mare de varietăţi. Lemnul se foloseşte pe scară tot mai redusă drept combustibil industrial sau casnic, rămînînd astfel disponibil pentru valorificare superioară.

Dintre *combustibilii solizi artificiali*, o importanţă deosebită are cocsul obţinut din cărbuni şi cocsul de petrol.

Combustibilii lichizi, care, cu cîteva excepţii provin din ţiţei, se pot clasifica în gaze lichefiate (propan şi butan), combustibili distilaţi (benzine, petrol, motorine) şi combustibili reziduali (formaţi din reziduul obţinut la distilarea primară a ţiţeiului, la cracarea termică a păcurilor sau motorinelor şi la distilarea în vid a păcurilor primare).

Combustibilii gazoşi naturali sînt gaze naturale (constituite din primii termeni ai seriei hidrocarburilor parafinice: metan, etan, propan şi în proporţii reduse butani, pentani etc.) care se obţin în urma dezbenzinării gazelor de sondă sau direct din zăcămînt, cum este cazul zăcămintelor din Transilvania, care conţin îndeosebi metan.

Principalii *combustibili gazoşi artificiali* sînt: acetilena şi hidrogenul (folosite la tăierea şi sudarea metalelor), gazul de cocserie, gazul de furnal, gazele de gazogen şi gazele rezultate la cracarea fracţiunilor distilate (motorine) sau reziduale (păcură) de petrol.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre toţi combustibilii folosiţi, cei gazoşi prezintă o serie de avantaje, ca: uşurinţa de transport şi de manipulare, uşurinţa reglării condiţiilor de ardere şi a caracterului oxidant sau reducător al flacării, simplitatea construcţiei arzătorului, realizarea de arderi lipsite de fum şi de cenuşă şi randamente cu 5—10% superioare celor obţinute cu combustibili lichizi şi solizi.

Valoarea unui combustibil este determinată de cantitatea de căldură pe care o degajă arzînd complet. Cantitatea de căldură degajată este cu atît mai mare, cu cît conţinutul componenţilor combustibili (carbon şi hidrogen) este mai ridicat, iar conţinutul elementelor necombustibile (azot şi oxigen) mai redus.

Combustibilii solizi conţin, pe lîngă partea combustibilă, umiditate şi cenuşă, care reduc puterea calorifică[1].

Valorificarea raţională a combustibililor este o problemă deosebit de importantă, deoarece combustibilii pot fi folosiţi ca generatori de energie sau ca materii prime de bază în industria chimică sau în alte industrii.

Consumul de combustibil fiind foarte mare în unele procese tehnologice, el intervenind ca un factor hotărîtor în preţul de cost al produselor fabricate, se impune recuperarea căldurii (v. pag. 50).

Proprietăţile pe care trebuie să le îndeplinească combustibilii sînt specificate în standarde.

Ţara noastră se situează printre puţinele ţări din Europa care posedă surse variate de combustibili. În figura 126 este reprezentată structura rezervelor de combustibili.

La combustibilii clasici (menţionaţi pînă acum) se mai adaugă în zilele noastre şi *combustibilii nucleari*. Aceştia sînt izotopi ai elementelor grele (U^{238}, U^{235} şi Th^{239}), care pun în libertate prin fisiune nucleară mari cantităţi de energie pe unitatea de masă de substanţă fisionată. Deşi la fisiune nu se produce o combustie propriu-zisă (nu are loc o reacţie cu oxigenul), totuşi izotopii fisionabili au fost numiţi (în sens mai larg) combustibili nucleari. Izotopii fisionabili sau amestecurile îmbogăţite în aceşti izotopi se utilizează în reactoarele nucleare ca sursă de energie.

A. CĂRBUNII

Cărbunii[2] sînt roci sedimentare, combustibile, provenite prin acumularea de materii vegetale, transformate chimic (biochimic şi geochimic) în diferite grade, care conţin şi o cantitate relativ mică de substanţe anorganice.

[1] Puterea calorifică a unui combustibil reprezintă cantitatea de căldură degajată de 1 kg combustibil solid sau lichid sau de 1 m^3 combustibil gazos prin ardere completă.

[2] Cărbunii mai sînt numiţi şi cărbuni naturali, fosili, de piatră sau de pămînt.

Scanned with OKEN Scanner

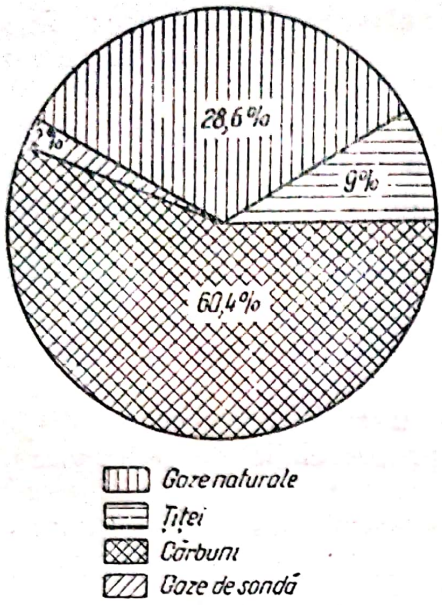


Fig. 126. Structura rezervelor de combustibili din România

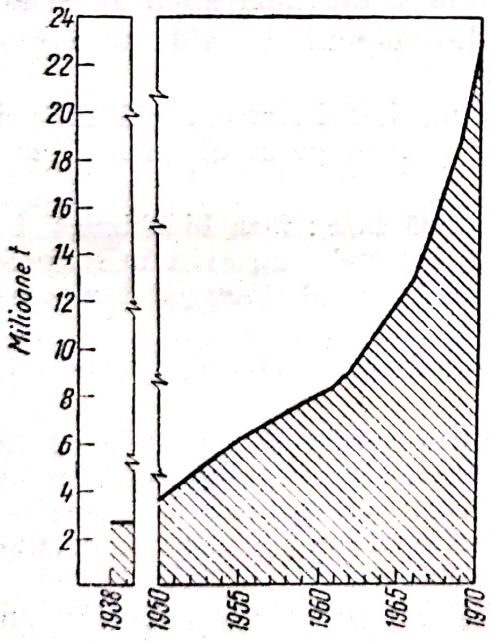


Fig. 127. Evoluția producției de cărbuni din România

În natură, cărbunii se prezintă ca depozite sub formă de strate sau de lentile de diferite grosimi și întinderi. Ei sînt cunoscuți și utilizați de către oameni de foarte multă vreme. Se crede că chinezii sînt cei care au folosit pentru prima oară cărbunii, cu circa 3 000 de ani în urmă. În anul 238, T h e o f r a s t în cartea sa „Tratat asupra pietrelor", menționează că la prelucrarea fierului se foloseau cărbunii cunoscuți sub numele de „litantrax." La început se foloseau cărbuni găsiți la suprafață sau cei aruncați de mare pe țărm în urma eroziunii coastei. Primele galerii se sapă abia în secolul al XIII-lea. În secolele XVI — XVII exploatarea la adîncime se generalizează, producția mondială crește rapid atingînd prin anul 1860, 140 000 000 t, iar astăzi ea este de circa zece ori mai mare.

În țara noastră, extracția cărbunilor a început, în anul 1790, în Banat la Anina. Mai tîrziu (1859) se deschid minele de pe Valea Jiului și minele din celelalte regiuni.

Evoluția producției de cărbuni, în tone, în țara noastră se poate urmări pe figura 127.

1. ORIGINEA ȘI GENEZA CĂRBUNILOR

În scoarța terestră se găsesc roci sedimentare, care sînt numite biolitice sau biogene, deoarece la formarea lor au contribuit viețuitoarele. Unele dintre ele sînt constituite în cea mai mare parte din substanțe combustibile (cărbunii, țițeiul, gazele naturale, asfaltul natural etc.), din care cauză au fost numite roci caustobiolitice (în limba greacă causto = arde, iar bios = = viață).

Formarea rocilor caustobiolitice este rezultatul transformărilor depozitelor de

Scanned with OKEN Scanner

materiale organice prin două fenomene naturale importante: *incarbonizarea*, care a dus la cărbuni şi *bituminizarea*, care a dat naştere bituminelor cunoscute (ţiţei, gaze naturale, asfalt, ceruri).

Majoritatea cărbunilor s-au format din flora luxuriantă foarte bogată în criptogame vasculare şi gimnosperme, care a existat cu circa 300—400 milioane de ani în urmă, în era paleozoică, mai ales în perioada numită „carbonifer".

Materialul organic s-a acumulat prin depunerea în ape marine, mlaştini sau ape dulci a resturilor de plante crescute şi depuse pe locul unde se găseşte zăcămîntul de cărbuni sau prin aducerea acestora de la distanţă.

De obicei, materialul organic alternează cu roci sedimentare, dispuse într-o anumită ordine, ca urmare a unui proces ciclic de scufundare şi sedimentare.

Proprietăţile fizice şi compoziţia chimică a cărbunilor au depins de natura şi constituţia fizică şi fizico-chimică a materialului organic, de modul de acumulare a acestuia şi de natura şi intensitatea agenţilor care au influenţat procesul de transformare. Aceste condiţii au determinat formarea a trei categorii de cărbuni: humici sau normali, sapropelici şi liptobiolitici.

Cărbunii humici s-au format mai ales prin descompunerea parţială a plantelor superioare de uscat şi, în mai mică măsură, a plantelor de mlaştină, a sporilor, polenului şi diverselor ciuperci. În compoziţia acestor materiale organice predomină celuloza şi lignina.

Cărbunii sapropelici provin din resturi de organisme acvatice inferioare, bogate în substanţe proteice şi grase, precum şi din microspori şi polen.

Cărbunii liptobiolitici s-au format prin descompunerea oxidantă a resturilor organice bogate în răşini şi ceruri.

Dintre aceste categorii de cărbuni cei mai răspîndiţi sînt cărbunii humici şi din această cauză prin „cărbuni naturali" se înţelege de obicei „cărbuni humici".

Procesul de incarbonizare a avut loc în două faze: faza biochimică, în care agenţii biochimici (bacteriile, ciupercile, insectele) au avut un rol predominant, şi faza geochimică, în care au jucat un rol însemnat temperatura şi presiunea.

Materia vegetală, de origine, conţinea aproximativ: 60—70% celuloză, 20—25% lignină şi 4—5% răşini şi proteine.

Celuloza este atacată de bacterii în condiţii aerobe şi transformată în bioxid de carbon şi apă. Conţinutul de celuloză scăzînd, creşte conţinutul de lignină, răşini şi ceruri. Lignina este descompusă numai în mică parte, cu o uşoară oxidare şi hidroliză, formîndu-se acizi humici. Are loc de asemenea hidroliza proteinelor cu formare de aminoacizi.

În condiţii anaerobe, oxiceluloza şi lignina reziduală reacţionează cu aminoacizii formaţi prin hidroliza proteinelor dînd acizi humici şi lignoproteine complexe numite humine.

Scanned with OKEN Scanner

Cu cît incarbonizarea este mai avansată, cu atît procesul de transformare după schema:

lignină → acizi humici → humină

este mai avansat. Astfel, cărbunii superiori nu conţin acizi humici, ci humine; dimpotrivă, cărbunii tineri conţin acizi humici.

Ciupercile atacă lignina şi celuloza selectiv, după tipul ciupercii şi în funcţie de diferiţi factori.

În faza geochimică, temperatura şi presiunea litostatică a straturilor suprapuse sau presiunea dinamică de cutare au ridicat calitatea cărbunelui. Se consideră că lignitul şi cărbunii bruni s-au format la temperaturi sub 100°, huila pînă la 350°, iar antracitul între 500 şi 600°.

Materialul vegetal, în timpul incarbonizării, sub influenţa factorilor biochimici şi geochimici ce acţionează în cele două faze suferă următoarele schimbări: creşterea conţinutului de carbon şi concomitent a puterii calorice, scăderea conţinutului de hidrogen, de oxigen şi de materii volatile (degajate prin distilare), scăderea umidităţii, creşterea densităţii absolute, scăderea solubilităţii în soluţii alcaline (datorită transformării acizilor humici în humine), închiderea culorii şi accentuarea luciului, descreşterea capacităţii de a retacţiona cu oxigenul şi hidrogenul.

În funcţie de gradul de incarbonizare, cărbunii humici formează următoarea serie: turbă, lignit, cărbune brun, huilă şi antracit.

Pe lîngă materialul organic, în masa cărbunilor se găsesc şi substanţe minerale, de origine singenetică (substanţe primare), provenite din însăşi ţesutul plantelor, sau de origine epigenetică (substanţe secundare), aduse de vînturi sau de ape înainte, în timpul formării sau după formarea cărbunilor. Prin arderea cărbunilor aceste substanţe trec în cenuşă. Prin analiza cenuşei se poate determina numai aproximativ proporţia diferitelor substanţe anorganice în cărbune, deoarece prin ardere au loc modificări ale acestor substanţe. Astfel, argila pierde apa de constituţie, carbonaţii şi sulfurile pierd bioxidul de carbon şi respectiv bioxidul de sulf (transformîndu-se în oxizi), trioxidul de sulf se fixează în cenuşă (ca sulfat), iar clorurile se descompun şi se volatilizează.

Pentru cunoaşterea proprietăţilor tehnologice ale cărbunilor se execută „analiza imediată" prin metode standardizate. Astfel, se determină umiditatea, cenuşa şi materiile volatile şi se calculează cocsul.

2. CLASIFICAREA CĂRBUNILOR

O clasificare unitară a cărbunilor este greu de făcut, dacă se ţine seama de varietatea materiilor de origine a cărbunilor, de structura petrografică diferită şi de multiplele condiţii de metamorfozare care au existat pentru formarea cărbunilor.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 9

Caracteristicile unor cărbuni românești*

Tipul cărbunelui	Acizi humici (extrași cu soluție de NaOH 1%)	Umiditate totală	Cenusă	Materii volatile	Cocs	Carbon	Hidrogen	Oxigen + azot + sulf	Putere calorifică superioară	Simbol în clasificarea românească	Exploatarea
	%	%	%	%	%	%	%	%	kcal/kg		
Turbă	25—75	80—98	2—45	60—73	27—40	54—60	5,6—6,5	34,4—39,5	4 900—5 800	*T*	—
Cărbuni bruni pământoși	64	55,70	24,40	54,76	45,24	64,12	5,67	30,21	6 062	*BP*	Căpeni
Ligniți	30	39,70	23,85	52,77	47,23	66,36	5,70	27,94	6 432	*BL*	Schitu-Goleşti
Cărbuni bruni mați	7,5	19,65	20,75	45,25	54,75	71,13	5,21	23,66	7 828	*BH*	Șorecani
Cărbuni bruni lucioși	0,5	20,15	14,95	46,20	53,80	71,43	5,41	23,16	7 070	*BS*	Comănești
Cărbuni bruni huiloși	urme	6,50	29,60	45,50	54,50	75,84	5,70	18,46	7 650	*HL*	Petrila
Huile	—	5,00	33,35	43,60	56,40	81,35	5,30	18,35	8 250	*HGr.*	Lupeni
Antracit	—	2,50	18,50	2,50	97,50	92,00	1,80	6,20	8 020	*A*	Schela

* După *Blum, I.* și *Barca, Fr.*: *Chimia și prelucrarea combustibililor solizi*. București, Editura didactică și pedagogică, 1966.

Scanned with OKEN Scanner

După criterii chimice se poate face o clasificare în funcţie de compoziţia elementară, conţinutul în acizi humici, umiditate şi materii volatile (tabela 9).

Necesităţile practice au cerut definirea mai multor subcategorii de cărbuni, prin introducerea unor caracterizări de detaliu şi folosind simboluri şi numerotaţii care să permită încadrarea lor într-o clasificaţie zecimală. În ţara noastră, clasificarea cărbunilor a fost standardizată (tabela 9).

Zăcăminte de huilă se găsesc în ţara noastră la Lupac, Secul, Baia Nouă, Doman, Anina, Cozla, Bigăr, Vulcan, Cristian şi în Valea Jiului; cărbune brun, în Valea Jiului, Rusca Montană, Mehadia, Ţebea, Comăneşti etc.; lignit, la Schitul Goleşti, Derna, Căpeni-Baraolt, Filipeştii-de-Pădure, Aninoasa, Şotînga etc., iar de turbă, în bazinul Dornelor şi Transilvania.

Din totalul de cărbune extras în 1970, 35,4 % au fost huilă şi antracit 3,1 % cărbune brun şi 61,5% lignit.

În funcţie de utilizarea lor, se deosebesc: cărbuni energetici, cărbuni metalurgici şi cărbuni tehnologici.

Cărbunii energetici sînt cărbunii inferiori (ligniţi), care ard (sub formă de bucăţi, praf sau în brichete) direct în focarele locomotivelor, vapoarelor sau termocentralelor.

Cărbunii metalurgici au cantităţi mici de cenuşă şi sulf, ard lent şi sînt întrebuinţaţi în procesele de elaborare a metalelor. De exemplu, antracitul se foloseşte ca reducător în industria zincului.

Cărbunii tehnologici (huilele) conţin multe materii volatile şi sînt prelucraţi prin semicarbonizare, carbonizare sau prin gazeificare.

3. EXTRACŢIA CĂRBUNILOR

Cărbunii se găsesc răspîndiţi neuniform în scoarţa terestră, fiind concentraţi în zăcăminte cu forme de strate şi mai rar de masive.

În funcţie de poziţia zăcămîntului, faţă de suprafaţa pămîntului exploatarea cărbunilor se poate realiza „la zi" sau „în subteran".

Exploatarea la zi sau *în cariere* se aplică zăcămintelor care se găsesc în imediata apropiere a suprafeţei pămîntului. În acest caz se îndepărtează stratul de steril de deasupra şi cărbunii se exploatează sub cerul liber.

Exploatarea în cariere este mai avantajosă decît exploatarea în mine, deoarece poate fi începută cu cheltuieli relativ mici pe fronturi mari; de asemenea, permite folosirea unor utilaje de mare productivitate, cum sînt excavatoarele; nu necesită lucrări costisitoare, ca: săparea de galerii, puţuri, lucrări de asanare, aeraj etc.; pericolele inundărilor şi surpărilor sînt excluse.

În ţara noastră, exploatarea la zi, începută în 1955, s-a dezvoltat continuu, aplicîndu-se zăcămintelor din bazinul Rovinari-Tismana şi Căpeni-Baraolt.

Scanned with OKEN Scanner

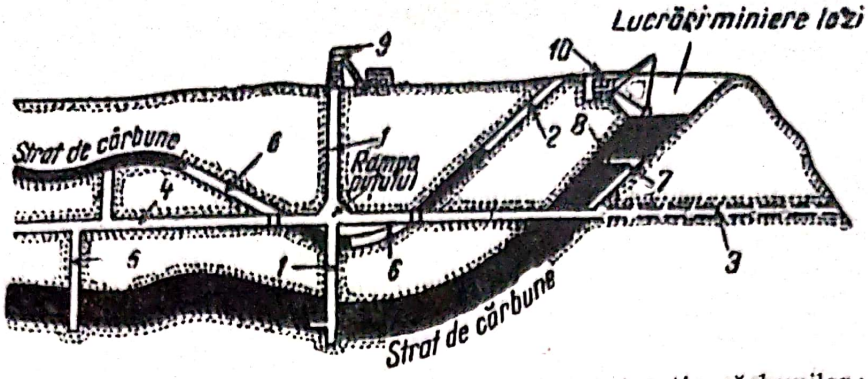


Fig. 128. Schema lucrărilor miniere pentru extracția cărbunilor: *1* — puț vertical; *2* — puț înclinat; *3* — galerie de coastă; *4* — galerie transversală principală; *5* — puț orb; *6* — plan înclinat automotor; *7* — rostogol; *8* — galerie transversală în zăcămînt; *9* — turn de extracție; *10* — excavator.

Majoritatea zăcămintelor de cărbuni de la noi din țară găsindu-se sub un strat gros de steril (uneori de sute de metri), care face neeconomică îndepărtarea lui, se exploatează în subteran.

Exploatarea în subteran sau *în mine*, se începe în urma unor *lucrări de explorare* care delimitează zăcămîntul, *de deschidere*, ce cuprind săpări de galerii de coastă, puțuri de la zi, orizonturi, puțuri oarbe etc. (fig. 128), și de *pregătire*, prin care zăcămîntul se împarte în panouri și se creează numărul de fronturi de lucru necesare.

Exploatarea cărbunilor în mine cuprinde lucrări de săpări (tăiere) de cărbune, transport, armarea galeriilor, lucrări speciale (aerajul minei, pomparea apei) etc.

De obicei, o mină este prevăzută cu următoarele construcții:

— *la suprafață:* turnurile puțurilor de extracție și aeraj, ventilatoare pentru aerisirea minei, pompe pentru evacuarea apelor subterane, compresoare pentru aer comprimat, mijloace de transport, instalații pentru prepararea cărbunilor etc.;

— *în subteran:* galerii obținute prin săpături, cu scopul pătrunderii la zăcămînt a minerilor și a mașinilor, aerisirii minei, a transportului materialului săpat etc.

Legătura exteriorului cu zăcămîntul se realizează prin *galerii de coastă*, care sînt tunele ce pătrund într-o coastă de deal pînă la zăcămînt, și prin *puțuri*, care sînt săpături cu secțiunea (circulară, elipsoidală, dreptunghiulară) mică în raport cu adîncimea, avînd axa verticală și uneori înclinată.

Indiferent dacă zăcămîntul se găsește într-un strat gros sau în mai multe strate subțiri, suprapuse, despărțite prin strate de steril, exploatarea se realizează în mai multe etaje, în două moduri:

— din galeria de coastă se desprinde un puț vertical, numit *puț orb*, din care se sapă apoi la diferite etaje tunele, numite *orizonturi*;

— din puțul principal se sapă orizonturi la diferite etaje. Din orizonturi se desprind *galeriile de orizont*, iar din acestea se desprind locurile de muncă, numite *abataje*.

Scanned with OKEN Scanner

Un abataj este constituit dintr-o vatră (culcuș), un tavan (coperiș), pereți și un front (partea din care se taie cărbunele). Cărbunii tăiați manual, dar mai ales mecanic (cu ajutorul haveuzelor, plugurilor pentru cărbune etc.) sînt transportați la suprafață în vagoneți prin puțuri sau galerii de coastă

4. PRELUCRAREA CĂRBUNILOR

Cărbunii extrași prin metodele prezentate (paragraful precedent) nu întrunesc aproape niciodată calitățile ce li se cer pentru diversele întrebuințări. De aceea, pentru a putea fi utilizați industrial, sînt supuși unor prelucrări mecanice și termice.

După scopul urmărit, *prelucrarea* cărbunilor poate fi *mecanică* sau *termică*.

a. Prelucrarea mecanică

Prin *prelucrarea mecanică* se urmărește aducerea cărbunilor la mărimi granulometrice convenabile pentru agregatele în care vor fi folosiți, îndepărtarea sterilului, a apei, brichetarea pulberilor de cărbuni etc. Astfel, prelucrarea mecanică cuprinde clasarea granulometrică, sfărîmarea și măcinarea, sortarea, deshidratarea aglomerarea și brichetarea cărbunilor. Aceste operații, cu excepția aglomerării și brichetării, au fost descrise în capitolul V.

1) **Aglomerarea și brichetarea.** Atît în timpul exploatării cît și în timpul preparării pe lîngă bucățile de cărbune se obține o mare cantitate de praf, datorită solicitărilor mecanice la care sînt supuși cărbunii.

Cantitățile mari de praf de cărbune ce rezultă se pot valorifica astfel:

— o parte din praf, cel aglutinant, se poate folosi la cocsificare;

— o altă parte se poate utiliza în injectoare speciale, drept combustibil (în special la termocentrale, de exemplu: Doicești, Filipeștii-de-Pădure. Paroșeni etc.);

— o altă parte se poate presa în forme, obținîndu-se brichetele folosite drept combustibil casnic sau în transporturi (la locomotive).

Aglomerarea este operația de valorificare a prafului de cărbune prin presarea lui în forme geometrice regulate; bucățile rezultate prin presare sînt numite brichete. Aglomerarea se realizează prin presare la presiuni mari 1 000 — 1 500 kg/cm² fără adăugare de liant. De aceea, ea este posibilă, numai în cazul cărbunilor humici pămîntoși, care conțin acizi humici liberi, ca cei de la Ilieni și Pralea.

Brichetarea este operația de valorificare a prafului de cărbune prin presarea la 100 — 200 kg/cm², în agregate de forme geometrice regulate, în urma amestecării lui cu liant.

Scanned with OKEN Scanner

Liantul poate fi combustibil (smoala, gudronul etc.) sau necombustibil (cimentul, argila, leşia bisulfitică etc.).

Formele geometrice ale brichetelor rezultate pot fi cubice, prismatice, ovoidale etc. În ţara noastră se fabrică brichete din cărbuni şi din semicocs de formă prismatică şi ovoidă.

Calitatea brichetelor depinde în mare măsură de calitatea materiilor prime. Astfel interesează:

— *Umiditatea*, care are pentru fiecare sort de cărbune o valoare optimă. Umiditatea prea mare micşorează puterea calorifică şi rezistenţa brichetelor. Umiditatea prea mică duce la un consum specific de liant prea mare.

— *Un conţinut redus de steril (cenuşă)* provoacă o scădere a puterii calorifice şi a rezistenţei brichetelor.

— O *granulaţie potrivită*, care este în general de 0,3 — 8 mm. Granulele mai mici necesită un consum specific de liant mare; granulele mai mari prin presare crapă, reducînd rezistenţa brichetei.

— *Densitatea cărbunilor*, care, fiind diferită la diferitele clase de cărbuni, aduce după sine un consum specific diferit de liant, mai mic la cărbunii cu densitate mare (de exemplu, antracitul are $d = 1{,}7$) şi mai mare la cei cu densitatea mică (de exemplu la lignit $d = 1{,}2$).

— *Structura cărbunilor*, care dacă este poroasă ca la mangal şi semicocs necesită un consum mare de liant.

Ca liant, în ţara noastră se foloseşte smoala, obţinută prin oxidarea reziduului de la distilarea secundară a păcurii sau reziduul ce rămîne la distilarea gudroanelor de cocserie, care este şi el oxidat prealabil cu aer.

Procesul tehnologic de brichetare cuprinde următoarele faze:

— prepararea cărbunilor: uscarea, ciuruirea, şi transportul la instalaţia de amestecare;

— prepararea smoalei: stocarea, transportul la fabrică, măcinarea sau topirea şi transportul la instalaţia de amestecare;

— amestecarea smoalei cu cărbunele şi mărunţirea acestui amestec;

— încălzirea amestecului în malaxor;

— presarea amestecului în forme;

— răcirea, descărcarea şi însilozarea brichetelor.

Prepararea smoalei constă în pulverizarea ei, care se poate realiza în mori cu cuţite sau în mori chiliene. Datorită deficienţelor acestui procedeu, astăzi mărunţirea şi pulverizarea se face în stare lichidă în două trepte;

— topirea smoalei cu ajutorul aburului într-un topitor, la 130—140°;

— încălzirea în al doilea încălzitor cu abur sau cu gaze arse în serpentine, pînă la 190—200°C; cu această temperatură, smoala este pompată într-un pulverizator trecînd prin duze şi intră în toba de amestecare în care întîlneşte cărbunele. Toba dispusă orizontal este prevăzută în interior cu şicane, care, în timpul rotirii tobei, ajută la amestecarea cărbunilor.

Pasta rezultată în tobă este trimisă la un dezintegrator, unde se continuă amestecarea şi mărunţirea, apoi cu ajutorul unui melc şi a unui elevator este trimisă la un malaxor, în care se desăvîrşeşte amestecarea. Simultan

Scanned with OKEN Scanner

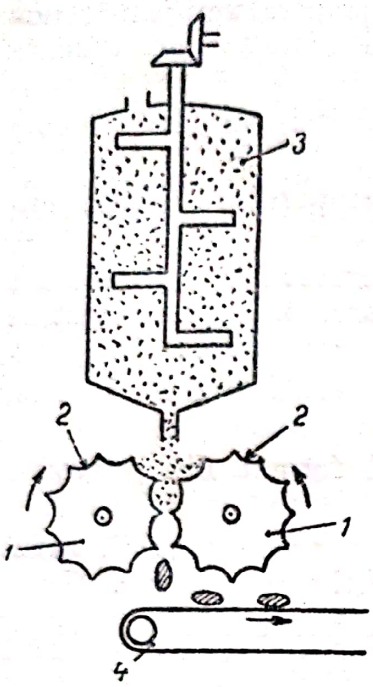


Fig. 129. Presă cu doi cilindri.

cu amestecarea se face şi o încălzire a pastei, cu ajutorul unui curent de vapori de apă supraîncălziţi la 300 — 350 °C, pasta încălzindu-se la 95 °C.

Pasta bine omogenizată în malaxor se presează în diferite forme geometrice regulate cu ajutorul unor prese, care pot fi de mai multe feluri :

— prese cu 2 cilindri, cu rotaţie în sens contrar, folosite pentru obţinerea brichetelor ovoide ;
— prese cu forme închise ;
— prese cu forme deschise.

Presa cilindrică (fig. 129) este utilizată la obţinerea brichetelor ovoide. Presa este constituită dintr-o pereche de cilindri, *1*, prevăzuţi cu mantele cu alveole *2*. Alimentarea se face dintr-un malaxor *3*. Materialul este prins între cilindri şi presat în golurile alveolelor, obţinîndu-se brichetele care sînt transportate de o bandă transportoare *4*.

Presiunea exercitată asupra brichetelor este de 50—400 kgf/cm².

Presele cu forme închise sau deschise presează amestecul de smoală şi cărbune în matriţe cu ajutorul unor pistoane. Aceste prese sînt folosite pentru obţinerea brichetelor de formă cubică sau prismatică.

De la presare brichetele ies cu o temperatură de 70—80 °C, la care sînt fragile şi se pot aprinde. De aceea, ele sînt supuse răcirii, pe benzi transportoare, confecţionate din împletituri de sîrmă cu ochiuri mari, ce înaintează încet, cu 0,2 m/s. Răcirea se poate accelera prin stropire cu apă.

b. Prelucrarea termică (carbonizarea)

Prelucrarea termică (numită şi *chimică*) cuprinde *distilarea* (semicocsificarea şi cocsificarea), *gazeificarea* şi *hidrogenarea*.

Prin hidrogenare cărbunii sînt transformaţi în combustibili lichizi (artificiali), care înlocuiesc produsele petroliere, iar prin gazeificare, în gaze combustibile sau de sinteză (gaz de aer, gaz de apă sau gaz mixt). Pentru ţara noastră, care posedă cantităţi însemnate de ţiţei şi gaze naturale, aceste procese nu prezintă interes şi de aceea nu vor fi descrise.

Prelucrarea diferitelor tipuri de cărbuni prin încălzire la diverse temperaturi, în absenţa oxigenului din aer, este denumită carbonizare sau distilare uscată.

În funcţie de temperatura la care are loc carbonizarea se disting următoarele procese :

Scanned with OKEN Scanner

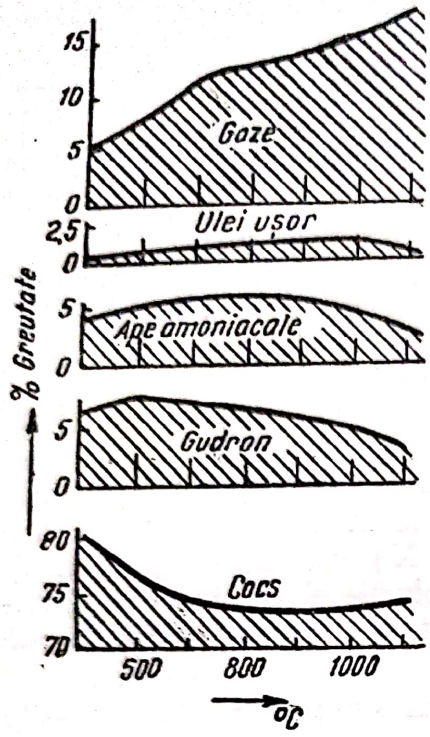


Fig. 130. Variația proporției produselor carbonizării cu temperatura.

— carbonizarea la temperatura joasă, numită semicarbonizare sau semicocsificare (450—550 °C);

— carbonizarea la temperatură medie (650—700 °C);

— carbonizarea la temperatură înaltă, numită și cocsificare (900 — 1 100 °C).

Indiferent de temperatura la care are loc procesul de carbonizare, în urma acestuia rezultă trei categorii de produse:

— un produs solid constituind semicocsul, respectiv cocsul;

— un produs lichid format din gudroane și ape amoniacale;

— un produs gazos, necondensabil, gazul de semicocserie, respectiv de cocserie.

Cele trei tipuri de produse rezultate au numirile corespunzătoare procesului din care au fost obținute (de exemplu: semicocs, cocs, gudron de temperatură joasă etc.).

Proporția diferitelor produse rezultate la carbonizare variază mult cu temperatura (fig. 130).

De asemenea, compoziția acestor produse depinde de temperatura de carbonizare. Astfel, gudronul de semicocsificare conține o cantitate mai mică de crezoli și hidrocarburi alifatice, precum și o cantitate mai mare de hidrocarburi aromatice decît gudronul de cocsificare.

Transformările pe care le suferă cărbunii în timpul procesului de carbonizare pot fi privite ca un proces de incarbonizare rapidă care, în cazul temperaturilor înalte, duce la formarea unui produs solid, format aproape exclusiv din carbon și substanțe minerale. Celelalte elemente din compoziția cărbunelui supus carbonizării (hidrogenul, oxigenul, sulful, azotul) trec în produse volatile (care în majoritate conțin și carbon), dintre care unele condensează la temperatura ambiantă (gudroanele), iar altele rămîn în stare gazoasă (gazul de cocserie).

1) **Semicocsificarea.** Prin *semicocsificare* se urmărește:

— producerea de gudroane în vederea obținerii de combustibili lichizi, înlocuitori ai fracțiilor de țiței;

— obținerea unui combustibil solid, înnobilat, care nu produce fum;

— obținerea de semicocs folosit ca degresant în șarjele cu huile bogate în substanțe volatile la fabricarea cocsului metalurgic.

Pentru țara noastră, care posedă rezerve importante de țiței obținerea de combustibili lichizi din gudroane nu prezintă interes. În schimb, pentru

fabricarea de cocs metalurgic din cărbuni necocsificabili prezintă interes obţinerea de semicocs din huile de gaz care se găsesc în cantitate suficientă şi apoi cocsificarea semicocsului în amestec cu diferite huile.

Prin încălzirea cărbunilor, în absenţa aerului are loc pînă la 100—150° degajarea apei şi a gazelor incluse. Temperatura crescînd, ca urmare a ruperii grupelor funcţionale hidroxil, carboxil, carbonil şi tionil din masa de cărbune se produc; apă pirogenetică, gaze (CO_2, CO, H_2S) şi după aceea vapori de gudron şi gaze (hidrocarburi şi hidrogen).

Prima instalaţie de semicocsificare din ţara noastră a fost construită la Petrila între anii 1933—1935.

Necesitatea de semicocs pentru fabricarea cocsului a dus la construirea unei noi instalaţii, în anii 1955—1966, cu 20 cuptoare la Călan. Aceste instalaţii aveau cuptoare de tip Ab der Halden, constituite din două camere cilindrice suprapuse (Ø = 5 000 mm). Camera superioară era destinată uscării şi preîncălzirii materiei prime iar în cea inferioară avea loc pirogenarea cărbunilor la 550°.

Cuptoarele Ab der Halden produceau un semicocs uniform degazat şi permiteau colectarea gudroanelor dar aveau o productivitate scăzută, un bilanţ termic deficitar şi defecţiuni mecanice. De aceea s-au întreprins vaste studii şi experimentări care au dus la elaborarea tehnicii semicocsificării prin fluidizare şi la construirea primei instalaţii industriale din Europa pentru fabricarea de semicocs prin fluidizare, în 1957, la Călan. Pînă în 1961 s-au construit nouă cuptoare Carbofluid grupate în trei baterii care au înlocuit cuptoarele Ab der Halden.

Cuptorul Carbofluid prezintă avantajul unei productivităţi ridicate (de 15—20 ori mai mari), o manevrare simplă şi întreţinere uşoară.

În figura 131 este reprezentată schema tehnologică a unui cuptor Carbofluid. Cărbunele de Petrila adus cu ajutorul unor instalaţii de transport în silozul *1*, este măcinat în dezintegratorul *2* (pînă la 5 mm) şi apoi cu ajutorul unei benzi transportoare *3* şi a unui elevator *4*, este ridicat în buncărul *5*, de unde melcul de alimentare cu viteză reglabilă *6*, îl introduce în cuptorul *7*.

Agentul de fluidizare obţinut prin arderea gazului de furnal în arzătorul *8*, şi amestecat cu aer suplimentar încălzit în mantaua arzătorului, menţine cărbunele în stare de fluidizare în cuptor. O parte din cărbune (2—4%) este ars de aerul suplimentar, completîndu-se astfel aportul caloric necesar semicocsificării.

Semicocsul rezultat fiind mai uşor decît cărbunele este evacuat pe la partea superioară a patului fluidizat (50%) prin deversorul *9* în rezervorul tampon *10*. La partea superioară a cuptorului unde viteza gazelor este mai mică se produce separarea unei părţi din praful de semicocs antrenat; restul prafului din semicocs este separat în cicloane, unul *11* fiind reprezentat în figură. Gazul desprăfuit care conţine şi vapori de gudron este ars la faclă; conţinînd peste 90% componenţi inerţi, încă nu este valorificat.

Din rezervorul tampon semicocsul trece în rezervorul *12* în care este stropit cu apă şi în continuare este transportat cu o bandă *13* şi un eleva-

Scanned with OKEN Scanner

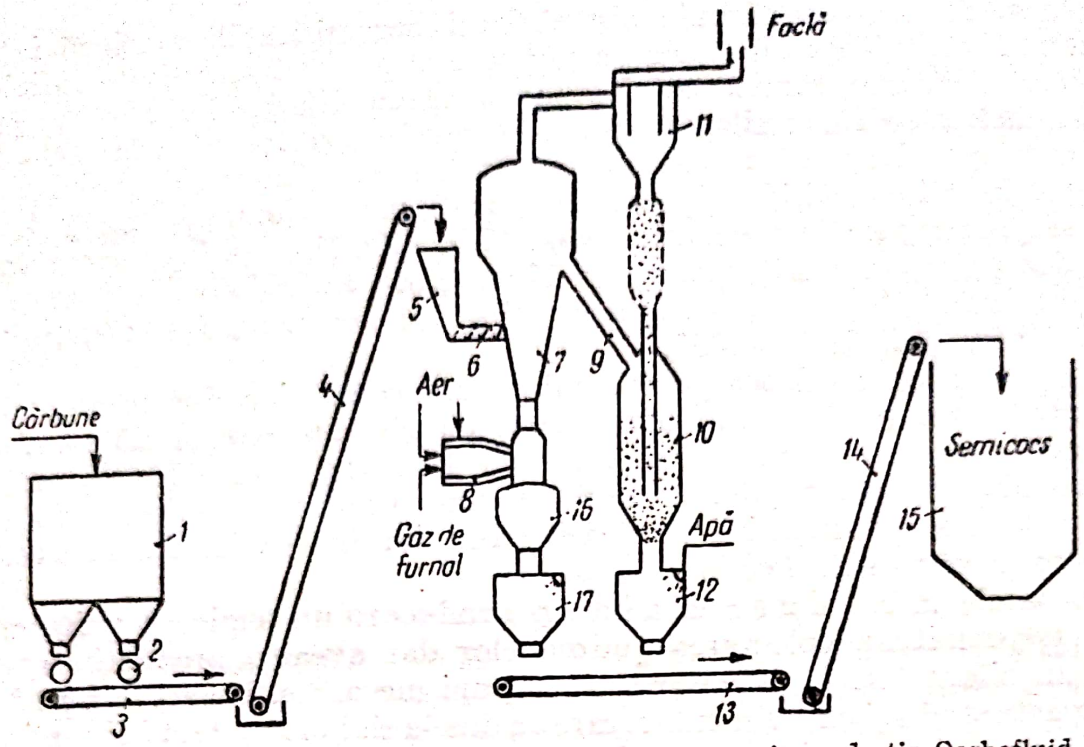


Fig. 131. Schema tehnologică a unui cuptor pentru semicocs de tip Carbofluid.

tor *14* la silozul *15* din care se încarcă în vagoane fiind destinat uzinelor de cocs.

Cărbunele care cade din patul fluidizat se adună în spaţiul de pat căzut *16* şi este apoi răcit cu apă în răcitorul *17*.

Semicocsul obţinut din huilele din Valea Jiului în cuptoare Carbofluid mai conţine 12—16% materii volatile, 10,5—12,5% cenuşă şi 15—25% apă.

2) **Cocsificarea.** Carbonizarea cărbunilor la temperaturi înalte are ca scop principal obţinerea cocsului metalurgic. În trecut, în ţările care nu posedau gaze naturale existau uzine cocsochimice, care produceau ca produs principal gaz combustibil. Producerea preferenţială de cocs sau de gaz depindea de alegerea materiei prime.

Fabricarea cocsului datează din secolul al XVI-lea, dar dezvoltarea producţiei de cocs a avut loc abia la mijlocul secolului trecut, cînd creşterea producţiei de fontă nu mai putea fi asigurată cu mangal.

a) Materii prime. Sorturile de cărbuni folosite la cocsificare sînt limitate de necesitatea înmuierii cărbunilor într-un anumit interval de temperatură şi de o umflare redusă în momentul cînd au trecut în starea plastică. Astfel, antracitul nu trece la încălzire printr-o stare plastică; huila slabă se înmoaie numai în cazul cînd are un conţinut mai mare de materii volatile; huilele grase, cu 20—28% materii volatile, se înmoaie foarte bine, dînd un cocs compact potrivit pentru metalurgie.

În general, cărbunilor pentru cocs li se cer următoarele condiţii: înmuiere bună; presiune de umflare redusă şi o contracţie suficientă; uni-

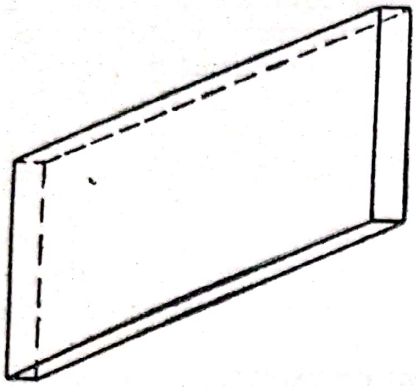


Fig. 132. Cameră de cocsificare.

formitate; granulaţie < de 3 mm cel puţin 90%; umiditate < 10%; cenuşă < 7%.

În ţara noastră, huilele pentru cocs găsindu-se în cantităţi mici (la Anina, Secul, Doman), în urma cercetărilor întreprinse s-a reuşit să se fabrice cocs metalurgic de bună calitate din amestecuri de huile grase cu huile slabe degresante şi cu semicocs. Astfel, cocseria de la Reşiţa foloseşte amestecuri de huile de la Doman, Secul şi Anina, cu huile tinere de la Lupeni sau cu semicocs, iar cocseria de la Hunedoara întrebuinţează amestecul de huile de Lupeni-Uricani (circa 50%) cu semicocs (circa 10%) şi huile de import. Utilizarea semicocsului se datoreşte structurii sale şi conţinutului redus de materii volatile, care atenuează umflarea excesivă a huilelor tinere sau a altor sorturi de cărbuni. O umflare excesivă a cărbunilor în camerele închise în care se realizează carbonizarea lor ar duce la distrugerea pereţilor camerelor.

b) Cuptoarele de cocsificare sînt constituite din camere orizontale sau verticale, cu acţiune periodică. După modul de recuperare a căldurii gazelor de ardere se disting: cuptoare cu recuperator şi cuptoare cu regenerator.

La cuptoarele cu recuperator de căldură, gazele de ardere sînt folosite la încălzirea cazanelor de abur, pe cînd la cuptoarele cu regenerator de căldură, aceste gaze sînt utilizate la preîncălzirea aerului necesar arderii combustibilului în aceste cuptoare. Cele mai răspîndite sînt cuptoarele cu camere verticale cu regeneratoare.

Deoarece încărcarea şi descărcarea unei camere de cocsificare se face discontinuu (în şarje) pentru ca maşinile anexe de încărcare (scumpe) să funcţioneze continuu se folosesc baterii (mai multe zeci) de camere (40—100).

Camerele cuptoarelor de cocsificare, construite din material refractar (cărămidă Silica cu 94—96% SiO_2), sînt încălzite din exterior prin pereţi de către gazele calde, care circulă printr-o serie de canale verticale. Camerele de cocsificare trebuie să aibă o astfel de construcţie, încît să se realizeze o încălzire uni-

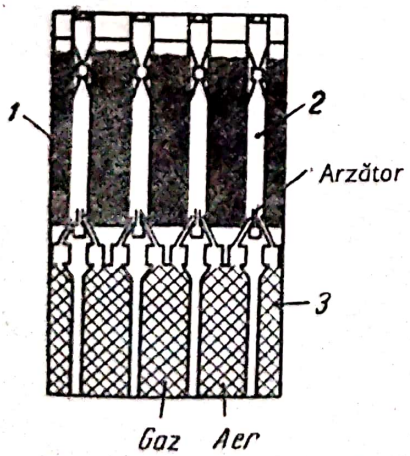


Fig. 133. Secţiune într-o baterie de camere de cocsificare.

formă a materiei prime, primirea căldurii necesare reacţiilor endoterme de cocsificare, un coeficient ridicat de folosire a temperaturii şi o construcţie simplă. Pentru aceasta, camerele de cocsificare au o formă paralelipipedică, cu dimensiunile medii de 10—12 m lungime, 3—4 m înălţime şi 0,4 lăţime (grosime) (fig. 132). O astfel de cameră are o capacitate de 10—15 t cărbune. Cu cît camera este mai îngustă, cu atît cărbunele se încălzeşte mai repede şi mai uniform.

Încărcarea camerelor de cocsificare *1* se realizează prin cei doi pereţi longitudinali, între care sînt situate canale *2* de încălzire, verticale, figura 133. Sub cuptoare se găsesc regeneratoarele *3* ce servesc la preîncălzirea aerului sau a gazului combustibil.

Încărcarea camerelor se face dintr-o parte, prin scoatarea uşilor de dimensiunea peretelui (3—4 m × 0,4 m) şi introducerea unei brichete uriaşe de dimensiunea camerei, realizată la maşina de brichetat (maşina de şarjare). După încărcare se fixează imediat uşa. Maşina de şarjare se deplasează pe şine de cale ferată în faţa fiecărei camere. Procesul de cocsificare durează între 14 şi 20 de ore. Cînd procesul de cocsificare a luat sfîrşit, într-o anumită cameră se scot uşile de la ambele capete şi maşina de şarjare împinge cu un piston cocsul incandescent prin uşa opusă celei de încărcare, într-un vagon. Camera rămasă liberă este din nou încărcată.

În timpul cocsificării rezultă vapori şi gaze, care se elimină prin conducte legate la plafonul camerelor.

Principial, procesul de cocsificare a cărbunilor decurge cu formarea următoarelor produse brute, care pentru o anumită materie primă rezultă în proporţia specificată mai jos:

AMESTEC DE CĂRBUNI → COCSIFICARE 900 – 1000 °C →

cocs metalurgic	72 %
gudroane	2,4%
benzen brut	0,7%
amoniac	0,3%
ape amoniacale	9,6%
gaze necondensabile	15 %

Fluxul tehnologic dintr-o uzină cocsochimică este reprezentat în schema de principiu din figura 134.

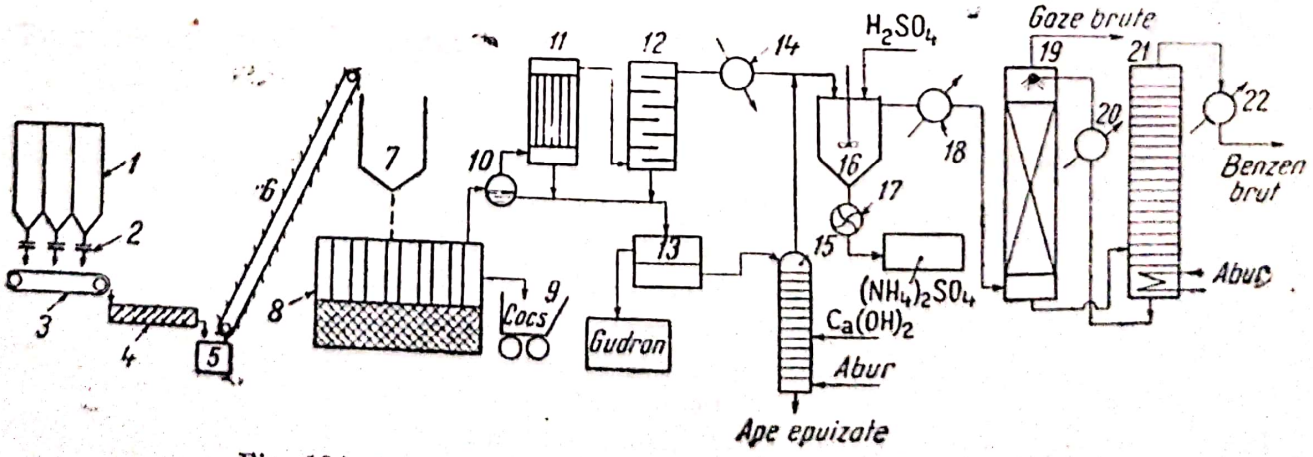


Fig. 134. Schema de principiu a unei uzine cocsochimice.

Din silozul *1*, cărbunii trec pe masa de dozare *2*, iar o bandă transportoare *3*, îi transportă la melcul *4*, care are rol de amestecător. Amestecul de cărbuni este măcinat fin şi amestecat în continuare în moara *5*, de unde un elevator *6* îl ridică în silozuri pentru şarjă *7*. De aici, maşina de şarjare ia, pe rînd cantitatea necesară unei brichete, formează prin presare bricheta de dimensiunile unei camere şi o introduce într-una din camerele cuptorului de cocsificare *8*. Cocsul rezultat în cuptor este descărcat în vagoane *9* şi transportat imediat într-o cameră, unde se stropeşte cu apă pentru stingere. După răcire cocsul este descărcat pe un grătar, care realizează o sortare volumetrică a bucăţilor de cocs.

Vaporii şi gazele se colectează pe la partea superioară a camerelor într-o conductă orizontală *10*, aşezată de-a lungul bateriei de camere de cocsificare, numită barilet. În barilet are loc răcirea vaporilor şi gazelor pînă la 150 °C prin stropire cu apa. În aceste condiţii, o bună parte din gudroane condensează. Vaporii necondensaţi şi gazele trec într-un răcitor tubular *11*, în care sînt răciţi pînă la 25 °C, cînd se separă o parte din produsele lichide la baza răcitorului. Faza gazoasă trece în degudronatorul cu şicane *12*, în care picăturile fine de lichid lovindu-se de obstacolele întîlnite se unesc în picături mai mari şi se separă. Produsele lichide separate în barilet, răcitor şi degudronator sînt conduse pe o conductă comună la un decantor *13*, în care se separă apele amoniacale de gudron. Gudronul separat este trimis la depozit. Apele amoniacale care conţin săruri de amoniu trec în coloana de caustificare *15*, în care se introduce lapte de var; hidroxidul de calciu pune în libertate amoniacul din sărurile de amoniu. Amoniacul, împreună cu gazele şi vaporii necondensaţi (în prealabil preîncălziţi în schimbătorul de căldură *14*), intră în saturatorul cu acid sulfuric *16*, unde se formează sulfat de amoniu cristalizat. Cristalele de sulfat de amoniu se separă de soluţie în centrifuga *17* şi se trimit la depozit. Gazele nereacţionate, care conţin vaporii de benzen, sînt răcite (în răcitorul secundar *18*) şi introduse în coloana de absorbţie cu umplutură *19*, în care circulă în contracurent cu un ulei uşor rezultat la distilarea gudronului; are loc absorbţia benzenului în ulei, iar soluţia formată este distilată în coloana *21*). Benzenul distilat este condensat în răcitorul *22* şi trimis la depozit. Uleiul absorbant se evacuează pe la baza coloanei de distilare şi după răcire (în răcitorul *20*) intră în coloana de absorbţie. Pe la partea superioară a coloanei de absorbţie se evacuează gazele necondensabile.

În ultima vreme se construiesc instalaţii de stingere uscată a cocsului folosind un gaz inert rezultat la ardere (N_2, CO_2 şi cantităţi mici de CO şi O_2). Stingerea uscată permite recuperarea căldurii fizice care reprezintă 40—50% din totalul căldurii consumate de cocserie, prin cedarea căldurii preluate de gazul inert, unui generator de abur. Acest procedeu se aplică şi în România în instalaţia de la Călan.

Pentru aglomerarea minereurilor de fier se produce cocs cu 5—10% materii volatile, într-una din bateriile de la Călan, folosind procedeul fluidizării. În acest scop focarul cuptorului a fost mărit pentru a permite o încărcare termică sporită.

Scanned with OKEN Scanner

c. Produsele cocsificării cărbunilor

Cocsul este produsul principal al unei uzine cocsochimice şi rezultă cu randamente de 70—80% faţă de materia primă. Cocsul este utilizat, în majoritate, drept combustibil în furnale şi ca reducător în procesul de extragere a fontei din minereuri şi a metalelor neferoase, Cu, Zn, Pb, precum şi în procesele de topire a metalelor în turnătorii.

Pentru a putea fi utilizat în metalurgie, cocsul trebuie să îndeplinească conform standardelor anumite condiţii (tabela 10).

Tabela 10

Caracteristicile cocsului metalurgic

Caracteristica	Cocs pentru furnale	Cocs pentru turnătorie
Cenuşă, %	9	8
Umiditate, %	5	5
Sulf, %	1—2,5	1
Granulaţie, mm	40	40
Porozitate, %	50	40
Putere calorifică, kcal/kg	7 000 — 7 900	7 000 — 7 600
Materii volatile, %	1,5—4	—

De mare importanţă este *conţinutul în cenuşă* al cocsului. În furnale, cenuşa trebuie să treacă în zgură; pentru aceasta se consumă fondanţi şi căldură (deci cocs) suplimentară pentru a-i topi. Reducerea conţinutului de cenuşă al cocsului se poate realiza prin utilizarea de cărbuni îmbogăţiţi prin preparare.

Umiditatea ridicată scade puterea calorifică a cocsului; un conţinut sub 5% umiditate nu provoacă un consum suplimentar de căldură în furnale, deoarece această umiditate se poate îndepărta pe seama căldurii gazelor care ies din furnal.

Sulful este o impuritate dăunătoare în furnale şi pentru îndepărtarea sa sînt necesare cantităţi suplimentare de fondanţi şi indirect de cocs. Numai în procesul de extracţie a cuprului din mate este indicat un cocs ce conţine sulf (v. cap. XII).

Dăunător este şi fosforul, care trece din cărbuni aproape în întregime în cocs. Pentru a obţine un cocs cu un conţinut redus de sulf şi fosfor trebuie aleşi cărbuni care să conţină aceste elemente în cantităţi mici.

Cocsul pentru furnale trebuie să aibă şi o rezistenţă mecanică suficientă, pentru a suporta acţiunile la care este supus în furnal.

Producţia de cocs metalurgic realizată la cocseria metalurgică de la Reşiţa (care a fost ridicată în 1952 la circa 125 mii t/an) şi la cocseria de la

Scanned with OKEN Scanner

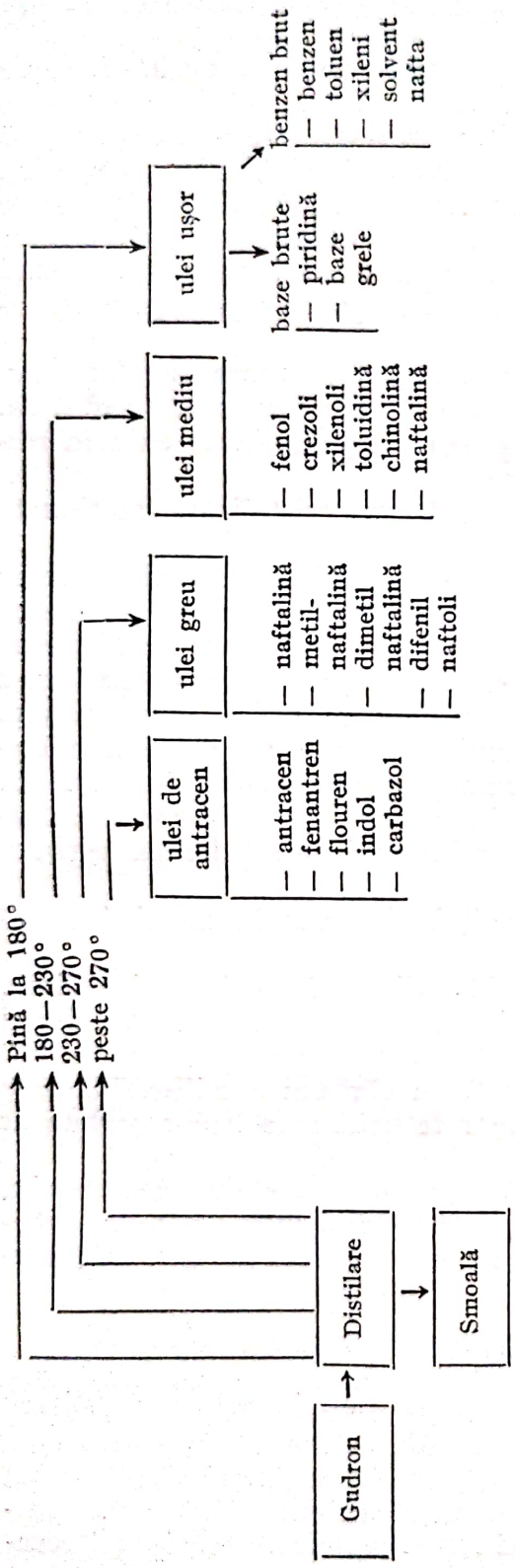


Fig. 135. Fracționarea gudroanelor.

Hunedoara (construită între 1955—1960 cu o capacitate de circa 1 milion t/an), va spori în perspectivă prin construirea unei noi cocserii la Galați.

Gudronul de cocserie este un produs uleios cu masă specifică 1,03—1,2 g/cm³, cu miros caracteristic, care conține peste 300 de compuși, în majoritate aromatici, din care cauză este o materie primă valoroasă pentru industria chimică organică.

După separarea de apele amoniacale prin decantare, gudronul este supus unei prelucrări, care constă în:

— deshidratare prin centrifugare și încălzire;

— distilare fracționată cu separare pe grupe de componenți;

— separarea componenților principali din fiecare fracțiune.

Distilarea gudronului se realizează prin încălzirea lui în cuptoare tubulare (circulînd prin tuburi cu viteză mare pentru a nu se descompune) și trecerea produsului vaporizat în coloane de rectificare, în care se separă fracțiunile respective. Numărul de fracțiuni și temperaturile lor de distilare sînt redate în figura 135.

Uleiul ușor conține pe lîngă hidrocarburi și compuși cu azot (piridină, chinoleină, picolină), care se pot separa prin tratare cu acid sulfuric; rezultă sulfați ai bazelor azotate, solubili în apă și care la tratare cu amoniac pun în libertate bazele cu azot, formîndu-se sulfat de amoniu. Uleiul ușor astfel rafinat este supus distilării fracționate, cînd se obțin: benzenul, toluenul, xilenii și solventul nafta. Într-o instalație separată se pot separa

xilenii între ei. Prin distilarea benzenului brut separat prin absorbţie din gaze se obţin aceleaşi produse.

Uleiul mediu, uleiul greu şi *uleiul de antracen* conţin de asemenea baze organice, care se separă tot prin tratare cu acid sulfuric.

Din uleiul mediu cristalizează prin răcire naftalina, care se îndepărtează prin centrifugare. Restul de ulei mediu se tratează cu hidroxid de sodiu (10%), cînd se formează fenolaţii de sodiu. Aceştia fiind solubili în apă se pot separa de restul de ulei neutral. Fenolaţii se descompun apoi prin tratare cu bioxid de carbon şi (pentru definitivarea reacţiei) acid sulfuric, cînd rezultă fenoli şi bicarbonat de sodiu. Din fenoli se poate separa prin cristalizare fracţionată fenolul şi crezolii.

Uleiul greu, împreună cu uleiul neutral rezultat la separarea fenolilor, este trecut în vase de cristalizare, în care după 8 zile cristalizează naftalina. Aceasta se separă prin centrifugare şi se purifică prin rafinare cu acid sulfuric, hidroxid de sodiu şi prin sublimare.

Din uleiul de antracen se separă antracenul prin cristalizări fracţionate şi prin extracţie cu solvenţi selectivi.

Produşii separaţi din gudron au importante utilizări în industria chimică organică. Benzenul, toluenul şi xilenii sînt materii prime pentru fabricarea fenolului, clorurii de benzil, a detergenţilor, acizilor ftalici etc., unii dintre aceştia fiind folosiţi la rîndul lor la sinteza produşilor macromoleculari, a medicamentelor sau coloranţilor. Naftalina este materia primă pentru fabricarea anhidridei ftalice şi a β-naftolului, folosit mai departe la fabricarea coloranţilor. Antracenul este transformat în antrachinonă, de asemenea intermediar în fabricarea coloranţilor. Uleiul rămas după separarea antracenului este utilizat în ţara noastră, de cîţiva ani, la fabricarea negrului de fum (la Copşa Mică).

Fenolul este utilizat la fabricarea bachelitei şi a caprolactamei, iar crezolii la fabricarea bachelitei.

Smoala de gudron, care reprezintă 50—60% din gudron şi conţine piren, crisen, carbon liber etc., se utilizează ca liant la brichetarea cărbunilor şi în construcţia şoselelor.

În unele ţări lipsite de petrol, dar bogate în cărbuni cocsificabili, cu o puternică industrie cocsochimică, uleiul uşor se utilizează drept carburant pentru motoarele cu explozie.

Apele amoniacale. Din apele amoniacale care conţin săruri de amoniu, ca: $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4CN, NH_4Cl, NH_4CNS şi $(NH_4)_2SO_4$, se eliberează amoniacul, prin încălzire cu abur şi tratare cu lapte de var, de exemplu:

$$(NH_4)_2S + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaS$$

Amoniacul este apoi transformat în sulfat de amoniu prin neutralizare cu acid sulfuric. Sulfatul de amoniu este folosit ca îngrăşămînt.

Gazul de cocserie. Pentru a putea fi utilizat drept combustibil gazul care părăseşte coloana de absorbţie a benzenului trebuie desulfurat. Totodată se produce sulf, care este necesar industriei chimice. Principalul com-

Scanned with OKEN Scanner

pus cu sulf, care se găsește în gazele de cocserie este hidrogenul sulfurat (5—12 g/m³). Acesta se poate îndepărta fie pe cale uscată, folosind mase solide absorbante care conțin hidroxizi de fier sau cărbune activ, fie pe cale umedă, prin oxidarea hidrogenului sulfurat la sulf.

La cocseria de la Hunedoara se reține hidrogenul sulfurat de către o soluție arseno-alcalină; prin suflarea ulterioară de aer se regenerează soluția absorbantă și se eliberează sulful.

Desulfurarea cuprinde următoarele etape:

— prepararea soluției de arsenit de sodiu;

$$6Na_2CO_3 + As_2O_3 + 3H_2O = 2Na_3AsO_3 + 6NaHCO_3$$

— maturarea soluției cu formarea sulfoarseniatului,

$$Na_3AsO_3 + 3H_2S = Na_3AsS_3 + 3H_2O$$

$$2Na_3AsS_3 + O_2 = 2Na_3AsS_3O$$

— desulfurarea gazului cu formare de tioarseniat și

$$Na_3AsS_3O + H_2S = Na_3AsS_4 + H_2O$$

— regenerarea soluției în turnuri prin suflare de aer; se separă sulful sub formă de spumă, se filtrează, se spală, se topește și se toarnă în forme iar soluția regenerată se recirculă.

$$2Na_3AsS_4 + O_2 = 2Na_3AsS_3O + 2S$$

Gazul de cocserie astfel purificat conține: hidrogen (50%), azot (13,5%), oxid de carbon (7%), hidrocarburi saturate ca metan (25%), etan, propan butan și cantități mici de etenă și propenă.

Gazul de cocserie avînd o putere calorifică de 4 000—5 000 kcal/m³ și toate calitățile combustibililor gazoși este folosit în afară de încălzirea cuptoarelor de cocsificare, în cadrul combinatelor metalurgice, la încălzirea cuptoarelor Martin din oțelării, a cuptoarelor adînci pentru încălzirea lingourilor, a cuptoarelor de forjă etc.

B. ȚIȚEIUL

Țițeiul este un produs natural lichid, de culoare verde măslinie, brună sau neagră, inflamabil, constituit în proporție predominantă dintr-un amestec de hidrocarburi gazoase, lichide și solide. În compoziția țițeiului mai intră cantități mici (sub 1%) de substanțe organice, care conțin oxigen, sulf și azot. Hidrocarburile solide și gazoase sînt dizolvate în hidrocarburile lichide, dînd soluții al căror caracter poate varia după gradul de dizolvare a substanțelor solide, de la starea de soluție perfectă pînă la cea

Scanned with OKEN Scanner

de soluţie coloidală. Unele hidrocarburi gazoase şi solide se separă, în timpul exploatării, de masa lichidă, astfel că la ieşirea din zăcămînt, din ţiţei se separă : o fracţiune gazoasă (gazul de sondă) ; o fracţiune lichidă (ţiţeiul propriu-zis) şi o fracţiune solidă (ceara de petrol).

Cunoscut din timpuri străvechi în numeroase zone ale globului, ţiţeiul a primit numeroase denumiri locale ; în ţara noastră este numit şi petrol brut.

Primele documente care consemnează prezenţa ţiţeiului pe teritoriul ţării noastre datează din secolul al XVII-lea („Descrierea Moldovei" de Dimitrie Cantemir). Pînă la mijlocul secolului al XIX-lea ţiţeiul a fost folosit aproape exclusiv la ungerea osiilor carelor sau a roţilor de moară. Pentru creşterea viscozităţii „unsorii" prin îndepărtarea produselor mai uşoare, ţiţeiul era expus la aer şi soare un timp mai îndelungat sau era aprins în gropi, anume construite, şi stins după arderea părţilor mai volatile.

Începînd din secolul al XIX-lea se utilizează pentru iluminat petrol lampant, iar drept combustibil, păcura.

Producţia de ţiţei a început să fie înregistrată în statisticile industriale ale României în anul 1857 (cu 257 t), an în care Teodor Mehedinţeanu, la îndemnul lui Alexe Marin, primul profesor de chimie la Universitatea din Bucureşti, construieşte lîngă Ploieşti (la Rîfov) una din primele distilării de ţiţei din lume. De la această distilărie s-a obţinut petrolul necesar iluminării oraşului Bucureşti, primul oraş din lume iluminat cu petrol (1857).

Existenţa ţiţeiului în ţara noastră şi importanţa pe care o capătă produsele petroliere au trezit interesul capitaliştilor străini pentru concesionarea terenurilor petrolifere. Astfel, la numai cîţiva ani după construcţia distilăriei lui Teodor Mehedinţeanu, în 1862, se înfiinţează prima societate petrolieră engleză „Valachian Petroleum Company". Pătrunderea în continuare a capitalului străin în România a fost favorizată de legile burgheze ; aceasta a făcut ca în ajunul naţionalizării principalelor mijloace de producţie 90% din capitalul investit în industria petrolieră să aparţină societăţilor străine.

Ca urmare a folosirii motoarelor cu ardere internă şi a cerinţelor tot mai mari de petrol şi păcură pentru locomotive şi nave, producţia de ţiţei a crescut continuu, atingînd în anul 1936 cifra de 8 704 000 t.

Societăţile străine în goana după profituri imediate exploatau în mod neraţional zăcămintele de ţiţei prin erupţii libere, cu pierderea completă a gazelor asociate ; ţiţeiul fiind captat în bataluri se pierdeau produsele uşoare. Extracţia ţiţeiului din zăcămintele petrolifere numai în proporţie de 15—20% din rezerva totală a zăcămîntului, fără posibilităţi de recuperare ulterioară şi lipsa lucrărilor de prospectare, au făcut ca producţia de ţiţei începînd din 1937 să scadă. Astfel, în 1944, ea scade la 3 519 000 t şi se menţine scăzută pînă la naţionalizarea principalelor mijloace de producţie.

Scanned with OKEN Scanner

În urma naționalizării principalelor mijloace de producție producția de țiței a fost reorganizată, activitatea de prospectare și exploatare de noi zăcăminte centralizată, exploatarea nerațională înlăturată și s-au creat premisele pentru dezvoltarea ritmică a producției de țiței în conformitate cu interesele economiei naționale. S-au aplicat metode și tehnologii noi, ca: forajul cu turbina, menținerea presiunii de zăcământ prin injecție de apă și gaze în strat, fisurarea hidraulică a stratelor pentru mărirea debitului de țiței spre gaura de sondă etc. Producția de țiței a crescut treptat de la 4 149 000 în 1948 la 13 376 800, t în 1970. Cu această producție, țara noastră ocupă locul al doilea în Europa (după U.R.S.S.) și locul cincisprezece în lume.

O dată cu creșterea producției de țiței a avut loc și trecerea la o valorificare superioară a țițeiului. Cantitatea de benzină pe tona de țiței extras a crescut prin mărirea instalațiilor de cracare termică. Cifra octanică a benzinelor a fost ridicată prin aplicarea procedeelor de cracare catalitică și reformare catalitică. Totodată, instalațiile de reformare catalitică furnizează materii prime industriei chimice organice (benzen, toluen, etilbenzen, orto-, meta- și para-xilen). Cantitatea de uleiuri superioare de uns a crescut prin intrarea în funcțiune a blocului de ulei de la Teleajen, care folosește procedee noi de solventare selectivă, dezasfaltizare, deparafinare și rafinare prin contact.

Dezvoltarea extracției și prelucrării țițeiului a fost asigurată de dezvoltarea industriei noastre de utilaj petrolier, care produce astăzi instalați complete de foraj, de extracție și de prelucrare apreciate pe plan monldia

1. ZĂCĂMINTE DE ȚIȚEI

Materialul organic care a suferit procesul de *bituminizare* a constat dintr-un nămol abundent, provenit din corpul veițuitoarelor marine, îndeosebi a microorganismelor vegetale și mai puțin a celor animale, care după moarte s-au depus împreună cu sedimente anorganice pe fundul unor mări interioare sau lagune. Apa din fundul acestor mări era lipsită de oxigen, dar conținea, probabil, hidrogen sulfurat (caz întîlnit astăzi pe fundul Mării Negre). În aceste condiții transformările provocate de bacteriile aerobe (care ar fi dus la CO_2 și H_2O) au fost limitate și au avut loc mai ales transformări sub acțiunea bacteriilor anaerobe, care au dus la îmbogățirea materialului organic în carbon și hidrogen. Au avut loc apoi transformări chimice lente, catalizate poate de rocile înconjurătoare.

Țițeiul se poate găsi în roca inițială (roca-mumă) în care s-a format, alcătuind *zăcăminte primare* sau, cazul cel mai des întîlnit, în rocile vecine în care a migrat sub presiunea gazelor sau datorită propriei sale greutăți alcătuind *zăcăminte secundare*. Rocile de înmagazinare ca marnele, dolomitul, calcarul, gresia sînt roci poroase.

Țițeiul și gazele, migrînd spre zonele de minimă rezistență, se adună în stratele poroase ale anticlinalelor, distribuindu-se în felul următor

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 136) : gazele ocupă bolta anticlinalului *2*, ţiţeiul ocupă flancurile laterale *1*, iar apele de zăcămînt se amplasează în zonele sinclinale *3*.

Principalele zăcăminte petrolifere din ţara noastră sînt situate în Oltenia, în Muntenia (cîmpul petrolifer Dîmboviţa-Prahova şi Piteşti) şi în Moldova (zona petroliferă Bacău).

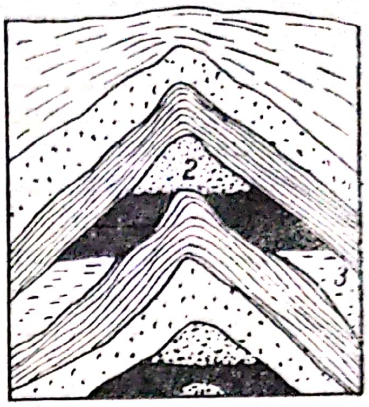


Fig. 136. Secţiune într-un zăcămînt petrolier.

2. COMPOZIŢIA ŞI PROPRIETĂŢILE ŢIŢEIULUI

La *analiza elementară* se constată că ţiţeiul conţine un număr restrîns de elemente : *carbon* (86—87%), *hidrogen* (12—14%), *oxigen*, *sulf* şi *azot* (în majoritatea cazurilor în fracţii de procent).

Faptul că în majoritatea ţiţeiurilor suma procentuală carbon+hidrogen depăşeşte 98% arată că în ţiţeiuri prodomină hidrocarburile.

Hidrocarburile conţinute de ţiţei aparţin următoarelor trei clase : parafine (alcani), naftene (ciclani) şi aromate. În fracţiunile medii şi grele de distilare a ţiţeiului se găsesc şi hidrocarburi cu structuri mixte, avînd molecule în care se găsesc două sau trei elemente structurale : nucleu aromatic, nucleu naftenic şi catenă parafinică. Hidrocarburile olefinice lipsesc de regulă din ţiţei, dar ele pot apărea în produsele petroliere în urma prelucrării ţiţeiului (de exemplu, în urma cracării).

Nu există ţiţeiuri care să nu conţină toate cele trei clase de hidrocarburi, dar proporţia în care se găsesc acestea din urmă diferă de la un ţiţei la altul şi în diversele fracţiuni ale aceluiaşi ţiţei.

Deşi conţinutul procentual de *oxigen* în ţiţei este mic, totuşi datorită faptului că oxigenul este legat în molecule hidrocarbonate mari, proporţia compuşilor cu oxigen este mai mare. Din ţiţeiuri s-au separat : alcooli şi fenoli, aldehide şi cetone, acizi alifatici şi ciclici (naftenici), răşini şi asfalturi. Dintre aceşti componenţi o deosebită importanţă au acizii naftenici (pag. 195).

Sulful se găseşte în ţiţei sub formă de combinaţii organice (tioalcoli, tioeteri, tiofen), nedepăşind 0,6% în ţiţeiurile din ţara noastră, iar în gaze sub formă de hidrogen sulfurat, în proporţie de 0,5—0,6%. Un conţinut redus de sulf este avantajos la prelucrarea ţiţeiurilor, deoarece acestea sînt mai puţin corosive.

Azotul se găseşte în cantităţi mici în ţiţeiurile româneşti, rareori atingînd 0,2%, mai ales în fracţiunile medii şi grele. S-au identificat : chinolina, cu homologii săi metilaţi, derivaţii di- şi tetrahidropiridinei etc.

Natura complexă a ţiţeiurilor, datorită numărului mare de componenţi, a numărului mare de izomeri cu însuşiri asemănătoare, care creşte cu creşterea masei moleculare, face imposibilă separarea tuturor componenţilor în stare pură. Din fracţiunile cu temperaturi de fierbere pînă la 250°C

s-au separat aproximativ 150 de hidrocarburi. Compoziția fracțiunilor mai grele este mai puțin cunoscută.

Constituenții țițeiurilor pot exista într-o multitudine de rapoarte constitutive, ceea ce duce la o varietate mare de țițeiuri deosebite calitativ, greu de clasificat.

În clasificarea adoptată în țara noastră (STAS 1951—50) se ține seama de conținutul de sulf, rășini, parafină și de principalele caracteristici calitative ale fracțiunilor de benzină (cifră octanică), petrol (cifră octanică) și ulei (viscozitate), obținute la prelucrare. În funcție de caracteristicile calitative ale acestor fracțiuni se deosebesc tipurile de țiței (există 64 de tipuri de țiței), care se notează printr-un număr cu trei cifre; cifra sutelor indică tipul după benzină, cifra zecilor arată tipul după petrol, iar cifra unităților tipul după ulei.

Dintre proprietățile fizice ale țițeiului au importanță pentru practica prelucrării lui următoarele: densitatea, viscozitatea, temperatura de congelare și fierbere.

Țițeiurile din țara noastră au densități între 0,710 și 0,925. Densitatea lor depinde de raportul în care se găsesc diferitele clase de hidrocarburi. Din acest punct de vedere, țițeiurile se pot clasifica astfel:

— *țițeiuri ușoare* (parafinoase), cu densitate $<0{,}850$;
— *țițeiuri mijlocii* (semiparafinoase), cu densitatea între 0,850—0,880;
— *țițeiuri grele* (astfaltoase), cu densitatea 0,880—0,930.

Viscozitatea țițeiurilor depinde de compoziția lor chimică și de temperatură; ea influențează curgerea țițeiului prin conducte. Cu cît țițeiul este mai vîscos, debitul este mai redus, iar consumul de energie necesar pompării lui mai ridicat.

Viscozitatea crește o dată cu creșterea masei moleculare a hidrocarburilor din țiței. Hidrocarburile parafinice sînt mai puțin vîscoase decît cele naftenice. Aromaticele au o viscozitate intermediară.

Temperatura de fierbere a țițeiurilor depinde de asemenea de compoziția lor chimică. Țițeiurile, fiind un amestec de hidrocarburi cu mase moleculare și cu structuri moleculare diferite, nu pot avea un punct de fierbere definit. Distilarea lor începe la 30—35 °C, pentru cele bogate în hidrocarburi ușoare și la 60—100 °C, pentru cele mai puțin bogate în astfel de hidrocarburi.

3. EXPLOATAREA ȚIȚEIULUI

Exploatarea țițeiului făcîndu-se prin sonde, forate la adîncimi de la cîteva sute de metri pînă la 7 000 m, care constituie lucrări costisitoare, amplasarea sondelor are loc numai după efectuarea lucrărilor pregătitoare de prospectare și explorare.

Cînd calculele făcute pe baza datelor lucrărilor de explorare arată că exploatarea zăcămîntului este avantajoasă, atunci încep lucrările de *foraj de exploatare*.

Scanned with OKEN Scanner

a. Sisteme de foraj

Prin *foraj* se înţelege ansamblul de operaţii tehnice, care se execută cu scopul de a realiza un puţ sau o gaură de sondă.

Forajul cuprinde următoarele operaţii:

— *forajul propriu-zis* (sfărîmarea sau aşchierea rocilor întîlnite şi evacuarea detritusului);

— *carotajul mecanic, electric* sau *radioactiv* (obţinerea de indicaţii asupra naturii şi construcţiei stratelor străbătute);

— *tubajul* (susţinerea pereţilor găurilor de sondă);

— *cimentarea* (izolarea stratelor şi consolidarea găurii de sondă);

— *perforarea* coloanelor, executarea probelor de producţie;

— eventualele *instrumentaţii* (introducerea şi scoaterea garniturilor de foraj, scoaterea sapelor etc.).

După modul de lucru al sapei şi după modul de îndepărtare a detritusului se disting următoarele metode principale de foraj reprezentate în schema:

FORAJ
- PERCUTANT
  - cu prăjini
    - uscat
    - hidraulic
  - cu cablu
- ROTATIV
  - clasic (cu acţionare de la suprafaţă)
  - modern
    - cu turbina
    - cu motor electric

(scufundate)

1) **Forajul percutant,** care s-a folosit mai ales între anii 1861—1914, constă în zdrobirea rocilor prin izbire cu sapa (trepanul,) ridicînd garnitura de foraj pe înălţime (circa 20 cm) şi lăsînd-o să cadă brusc pe talpa găurii de sondă, concomitent cu rotirea garniturii de foraj cu cîteva grade la fiecare izbire (fig. 137). Sapa se atîrnă de un cablu sau de o garnitură de prăjini pline, cu secţiune circulară sau pătrată în cazul forajului uscat, sau tubulare, îmbinate prin înşurubare, în cazul forajului hidraulic. Garnitura de foraj este ridicată în timpul forajului cu ajutorul unui balansier.

Materialul sfărîmat (detritusul) şi noroiul gros care s-au format la talpa găurii de sondă sînt aduse la suprafaţă, în cazul forajului percutant uscat, cu ajutorul unei linguri (introduse cu ajutorul unui cablu).

La forajul hidraulic, garnitura de prăjini de foraj este legată, prin intermediul unui furtun de cauciuc, de o pompă, cu care se injectează apa sau noroiul de sondă necesare îndepărtării detritusului de la talpă şi transportului lui în suspensie pînă la zi, prin spaţiul inelar dintre peretele exterior al prăjinilor şi peretele găurii formate.

Cu unele sisteme de foraj percutant se poate fora pînă la adîncimi de 2 000 m.

2) **Forajul rotativ,** se poate executa cu prăjini de foraj rotative, rotirea lor făcîndu-se de la suprafaţă cu ajutorul unei mese rotative (foraj rota-

Scanned with OKEN Scanner

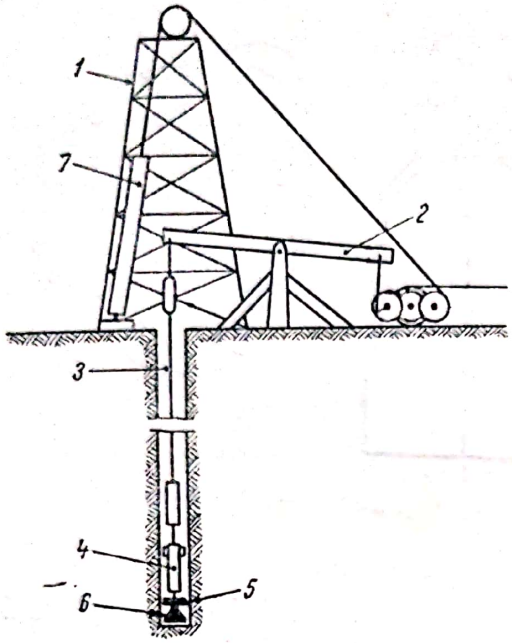


Fig. 137. Foraj percutant:
1 — turlă; *2* — balansier; *3* — tijă de foraj; *4* — tijă de lovire; *5* — lărgitor; *6* — sapă; *7* — lingură.

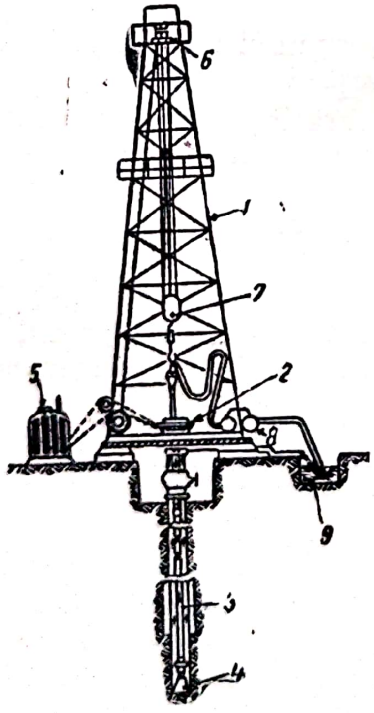


Fig. 138. Forajul rotativ cu masă:
1 — turlă; *2* — masă rotativă; *3* — prăjini; *4* — sapă; *5* — motor; *6* — geamblac; *7* — macara; *8* — pompă pentru noroi; *9* — decantor pentru noroiul de sondă

tiv clasic numit și rotary) sau cu prăjini staționare, sapa fiind acționată cu un motor de fund (turbină); în loc de prăjini se poate folosi un cablu de oțel și conductoare electrice, sapa fiind rotită cu un motor de fund (electric).

La *forajul rotativ cu masa* (fig. 138), introdus între anii 1910 și 1914, sapa avansează prin apăsare și rotire, mișcare dată de masa rotativă prin intermediul coloanei de prăjini; masa rotativă, la rîndul ei, este acționată de un motor. Masa rotativă are o gaură centrală, cu secțiunea pătrată, prin care trece coloana de prăjini. Prima prăjină are tot secțiune pătrată, încît poate fi rotită de masă. Restul prăjinilor sînt țevi din oțel special, lungi de 6—8 m. Pe măsură ce sapa înaintează, se înșurubează noi prăjini.

Sapele efectuează dezagregarea mecanică a rocilor întîlnite pentru realizarea găurii de sondă. În funcție de modul de lucru al elementelor tăioase ale sapei se deosebesc sape care lucrează prin tăiere și așchiere, despicare și sfărîmare etc. Cele mai frecvent folosite sînt sapele coadă de pește și sapele cu role, reprezentate schematic în figura 139.

Rocile sfărîmate sînt aduse la suprafață cu ajutorul fluidului de foraj (noroiul de sondă), trimis la talpa sondei de către pompe prin interiorul coloanelor tubulare de foraj și care se elimină prin orificiile sapei.

Noroiul de foraj este un amestec de apă cu suspensoizi și coloizi de marnă, la care se adaugă pentru mărirea densității baritină, hematită etc., avînd o greutate specifică care variază între 1,12 și 1,30. El are următoarele funcții: evacuarea detritusului, răcirea sapei, colmatarea pereților găurii de sondă (căptușirea lor) și prevenirea erupțiilor libere prin contrabalansarea presiunii de zăcămînt datorită greutății lui.

Scanned with OKEN Scanner

La *forajul rotativ cu turbină* (turboforaj) introdus în ţara noastră din 1952, sapa este acţionată de o turbină hidraulică, pusă în mişcare chiar de curentul noroiului de sondă, ce se pompează prin coloana de prăjini cu ajutorul pompelor de la suprafaţă. Turbina are o viteză de rotaţie de 600—685 rot/min la un debit al noroiului de 22—40 l/s şi o putere efectivă de 55—180 CP.

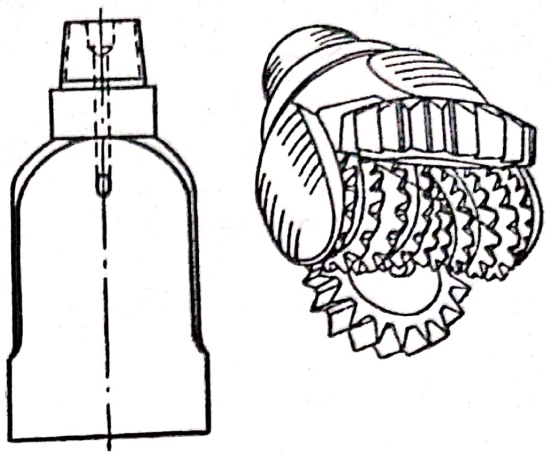


Fig. 139. Sape de foraj.

Forajul cu turbina prezintă în comparaţie cu forajul rotativ cu masă următoarele avantaje:

— coloana de prăjini stă nemişcată (turbina acţionînd direct asupra sapei), ceea ce reduce energia necesară forajului;

— efortul în prăjini micşorîndu-se, se pot folosi prăjini cu pereţi mai subţiri, deci mai ieftine şi se reduce pericolul de accidente;

— prăjinile nerotindu-se, gaura rezultată este mai dreaptă şi ca urmare tubarea şi cimentarea ulterioară sînt mai uşurate;

— viteza de foraj este de 1,5—2 ori mai mare şi nu depinde de adîncime;

— munca este mult uşurată prin lipsa zgomotului şi trepidaţiilor, datorită faptului că instalaţia de la suprafaţă se găseşte în repaus.

La turboforaj este deosebit de importantă curăţirea fluidului de foraj, recirculat, de particule tari şi abrazive care ar uza turbina. Deşi se folosesc site vibratoare pentru îndepărtarea detritusului, durata de lucru a unei turbine nu depăşeşte 300 ore, după care trebuie reparată.

3) **Electroforajul** (forajul cu electrofor) este un sistem de foraj cu motor de fund (electromotor), care acţionează direct asupra sapei. Motorul poate fi susţinut cu ajutorul prăjinilor de foraj staţionare sau cu ajutorul unui cablu. Acest sistem este în ţara noastră, încă, în faza experimentală.

În scopul creşterii vitezelor de foraj, în ultimii ani s-a folosit şi la noi în ţară în locul noroiului *forajul cu apă*. Apa, fiind mai fluidă decît noroiul, spală mai bine talpa găurii de sondă, creînd condiţii de înaintare mai rapidă a sapei.

Pentru creşterea producţiei de ţiţei din ţara noastră a fost necesară creşterea volumului forajului, care s-a asigurat prin mărirea numărului de instalaţii de foraj, prin modernizarea instalaţiilor, prin îmbunătăţirea regimului de foraj şi aplicarea unor metode noi, avansate de lucru. Astfel, în anul 1965, aproximativ 70% din forajul total s-a efectuat folosind procedeul cu turbina. Folosindu-se utilaje moderne, se forează anual circa 1 000 de sonde, din care peste 50% de exploatare. În ultimii ani s-au făcut foraje la mare adîncime, cu instalaţii speciale construite în ţară (3DA 200), cu care s-au săpat sonde de circa 5 500 m.

Scanned with OKEN Scanner

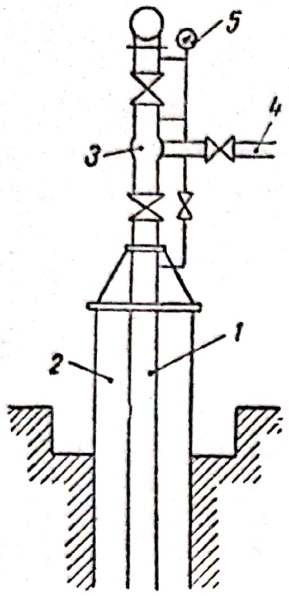


Fig. 140. Cap de erupție.

Tubarea sondelor se realizează cu tuburi metalice, numite burlane, îmbinate cap la cap, în scopul protejării găurilor de sondă contra dărîmării pereților, pentru a permite închiderea apelor prin cimentare, a forma o conductă etanșă pentru circulația fluidelor și pentru a menține presiunile în timpul săpării sau al extracției.

Burlanele pot fi țevi fără sudură, sudate sau nituite. Îmbinarea burlanelor cap la cap se realizează prin filet (cu mufă separată sau din corpul burlanului), prin sudare sau prin nituire. Diametrul burlanelor pentru foraj de sonde, fabricate din oțel fără sudură și cu îmbinarea cu mufă separată (care sînt cele mai răspîndite) este cuprins între 114 și 478 mm.

Cimentarea sondelor este operația de umplere cu lapte de ciment a spațiului inelar, cuprins între coloana de burlane cu care se tubează o sondă și pereții găurii de sondă, prin care se realizează protejarea și izolarea stratelor de țiței de stratele acvifere (închiderea apelor), protejarea coloanei de burlane contra turtirii provocate de presiunile exterioare; prevenirea coroziunii coloanei de burlane, prevenirea migrațiunii fluidelor de la un strat la altul, protejarea nisipurilor acvifere din stratele mai apropiate de suprafață, care conțin, de obicei, apă potabilă etc.

Cimentarea se realizează cu lapte de ciment obținut dintr-un ciment Portland (special), care face priză în două ore; laptele de ciment se trimite sub presiune prin interiorul coloanei de burlane pînă la talpa sondei, de unde se ridică în spațiul inelar dintre coloana de burlane și pereții găurii de sondă, în care laptele de ciment face priză.

Pentru a putea trece la exploatarea zăcămîntului de țiței, se perforează întîi dopul de ciment, format la talpa sondei prin pușcare sau prin frezare, cu ajutorul sapei cu role, și se perforează burlanele din dreptul stratului productiv tot prin pușcare.

Pușca este un dispozitiv cu mai multe guri de foc, care se introduce pînă în dreptul stratului productiv, unde la comanda electrică de la suprafață, gloanțele perforează burlanul și dopul de ciment, creînd orificii prin care țițeiul poate ajunge în gaura de sondă.

După frezare sau pușcare se scoate garnitura de foraj și respectiv pușca și se introduce în loc o coloană de țevi (fig. 140), *1*, de diametrul mai mic decît al burlanelor, *2*, dar cu pereții mai groși (50—100 mm), numită coloană de extracție sau tubing. În tot timpul acestei operații gaura de sondă este plină cu noroi de sondă a cărei greutate contrabalansează presiunea interioară a zăcămîntului pentru a împiedeca o erupție. La capătul superior al coloanei de extracție se montează capul de erupție, *3*, prevăzut cu o conductă de evacuare a țițeiului, *4* și cu manometru, *5*.

Scanned with OKEN Scanner

b. Metode de extracție

Țițeiul se extrage, în proporție de aproximativ 25% din conținutul zăcămîntului, prin metode care alcătuiesc așa-numita *exploatare primară* și prin metode care urmăresc recuperarea restului de 60—75% din valoarea zăcămîntului, ce alcătuiesc *exploatarea secundară*.

Exploatarea primară cuprinde metode de extracție prin erupție, gazlift și pompaj.

1) **Extracția prin erupție.** Pînă în 1912 nu s-au cunoscut metodele de închidere a găurii de sondă și țițeiul era extras prin erupții libere și captat în bataluri. Gazele ieșite o dată cu țițeiul se pierdeau în atmosferă. Acest mod de exploatare ducea la scăderea rapidă a presiunii de zăcămînt și la abandonarea sondelor cu mari cantități de țiței neextras. Între 1912 și 1916 s-au introdus capetele de erupție cu ajutorul cărora se poate realiza o erupție dirijată, reglîndu-se debitul de țiței și rația de gaze ce ies o dată cu țițeiul.

Pentru a permite ajungerea la supafață a țițeiului datorită presiunii de zăcămînt a gazelor, se înlocuiește treptat din coloana de extracție noroiul de foraj cu apă, care are densitate mai mică.

Dacă prin înlocuirea noroiului de sondă cu apă sau chiar cu țiței sonda nu pornește, se aplică alte metode de pornire a sondei ca :

— introducerea în tubing a unui piston, prevăzut cu un ventil ce se deschide la coborîrea pistonului și se închide la urcarea lui (prin ridicarea pistonului, în urma lui, se creează o depresiune, care provoacă pătrunderea țițeiului în tubing și ridicarea lui spre suprafață) ;

— trimiterea de gaze în spațiul inelar dintre burlane și tubing, care provoacă urcarea țițeiului în tubing.

2) **Extracția prin gazlift.** Cînd în urma extracției țițeiului prin erupție dirijată presiunea de zăcămînt scade foarte mult încît erupția încetează, se injectează în gaura de sondă gaze de sondă comprimate. Gazele de sondă dizolvîndu-se în țiței îi micșorează acestuia greutatea specifică și prin expansiunea lor în tubing provoacă ridicarea țițeiului la suprafață.

3) **Extracția prin pompaj.** La sondele neeruptive și la sondele la care, datorită scăderii presiunii de zăcămînt, celelalte metode nu mai sînt posibile, extracția se realizează cu ajutorul pompelor de adîncime (fig. 141), plasate în țițeiul colectat la talpa sondei. Pistonul pompei *1* este pus în, mișcare, printr-o garnitură de tije *2* care alunecă în interiorul tubingului *3*, de către un balansier *4* instalat la gura sondei. Balansierul este acționat printr-un sistem bielă-manivelă de către un motor (electric sau cu explozie), prin intermediul unui reductor de viteză.

Exploatarea secundară cuprinde metode de extracție care urmăresc recuperarea țițeiului rămas în zăcămînt după exploatarea finală. Una din metodele mult folosite constă în săparea de noi sonde sau folosirea (în funcție de condițiile de zăcămînt) a unora vechi, pentru injectarea în

Scanned with OKEN Scanner

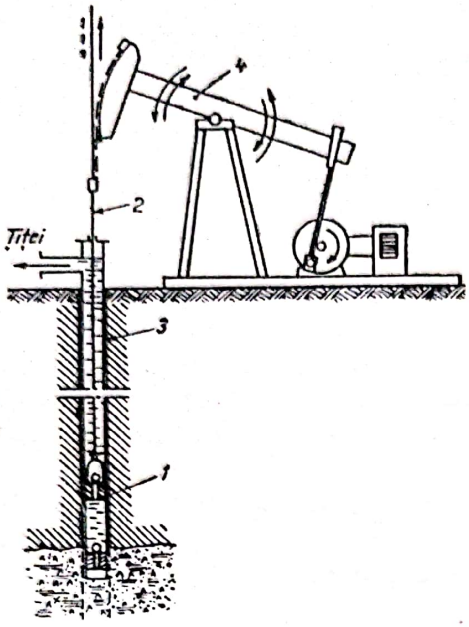


Fig.141. Pompă de adîncime.

zăcămînt a aerului, gazelor de sondă sau a apei (fig. 142). În acest mod se poate menține sau reface presiunea de zăcămînt. Recuperarea țițeiului este de circa 80%.

Oprirea exploatării. Cînd exploatarea nu mai este rentabilă nici prin metode de recuperare secundară și dacă nu există indicii asupra existenței unor strate productive mai adînci, exploatarea se oprește. Se recuperează tubingurile și burlanele ce se pot extrage și apoi sonda se părăsește.

4. PRELUCRAREA ȚIȚEIULUI

a. Pregătirea țițeiului pentru prelucrare

Țițeiul extras conține hidrocarburi gazoase dizolvate și impurități solide și lichide insolubile.

Impuritățile solide, conținute în proporție de 0,01—2%, constau din particule minerale fine: nisip, argilă, calcar etc., antrenate de țiței sau de apă, în curgerea lor din strat spre gaura de sondă.

Impuritățile lichide constau din apă în care sînt dizolvate diferite săruri (cloruri, sulfați, carbonați de calciu, sodiu și magneziu).

Pentru a putea fi transportat în condiții economice din schele în rafinării și pentru a putea fi prelucrat în rafinării, țițeiul este prealabil supus curățirii. Țițeiurile emulsionate avînd o viscozitate mărită, necesită presiuni de pompare mai mari; cantitățile mari de impurități provoacă coroziunea pretimpurie a conductelor; țițeiurile care conțin apă spumează prin încălzire făcînd imposibilă distilarea; sărurile din apă, prin încălzire, se descompun, provocînd corodarea aparaturii metalice (de exemplu,

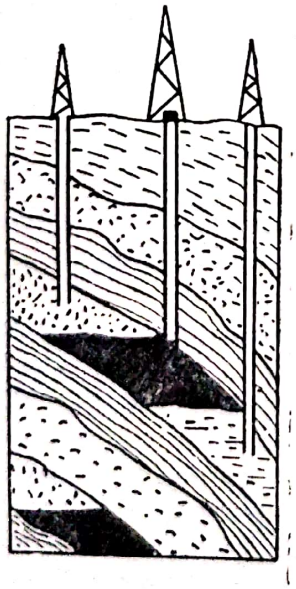


Fig. 142. Exploatarea secundară prin injectare de gaze sau apă în zăcămînt.

Scanned with OKEN Scanner

clorurile pun în libertate acid clorhidric).

Separarea ţiţeiului de gaze (fig. 143) se face într-un vas metalic închis, de formă cilindrică, aşezat vertical, numit *separator de gaze 1*. Separatorul este alimentat pe la mijloc; gazele fiind mai uşoare se ridică şi ies printr-o conductă care le conduce la instalaţia de degazolinare *3*; ţiţeiul fiind mai greu se adună la partea de jos şi iese din separator printr-o conductă, prin care este trimis în rezervoare *2*. În separator se separă şi o parte din apa din ţiţei, care este evacuată pe la fundul separatorului.

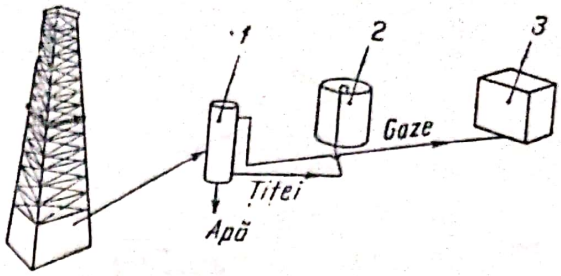


Fig. 143. Separarea ţiţeiului de gaze.

Apa neseparată şi substanţele minerale dispersate în ţiţei au mărimi foarte variabile, începînd cu cele vizibile cu ochiul liber şi terminînd cu cele de dimensiuni ultramicroscopice. Particulele de dimensiuni mari (nisipurile) se separă uşor prin sedimentare în bacurile de lîngă sondă, iar cele mici şi foarte mici, care formează emulsii de obicei foarte stabile, se separă prin deshidratare.

Prin operaţia de deshidratare se realizează ruperea emulsiei apă-ţiţei şi separarea apei sărate şi a substanţelor în suspensie sub acţiunea unor agenţi fizici sau fizico-chimici. Astfel, prin încălzirea ţiţeiului la 50—60° are loc, între altele, o scădere a viscozităţii amestecului şi o diferenţiere a densităţii apei faţă de ţiţei, ceea ce duce la depunerea apei pe fundul rezervorului cu ţiţei încălzit.

Un alt procedeu, numit *filtrare*, constă în trecerea emulsiei de apă în ţiţei peste un filtru hidrofil, alcătuit din fire de bumbac, nisip şi în special vată de sticlă, la suprafaţa cărora se absorb numai picăturile fine de apă care se depun.

Dacă emulsia nu poate fi desfăcută prin aceste metode, se folosesc dezemulsionanţi, care transformă emulgatorul natural hidrofob, format din săruri de calciu ale acizilor naftenici, într-o substanţă hidrofilă, solubilă în apă sau miscibilă cu aceasta şi micşorează astfel tensiunea la contactul dintre faza apoasă şi ţiţei.

Prin trecerea emulsiei printr-un cîmp electric intens, particulele conductoare (apa sărată) se încarcă prin influenţă cu sarcini electrice şi se orientează în cîmp, ceea ce face ca ele să se poată reuni în particule mai mari, care apoi se depun.

Ţiţeiul deshidratat prin aceste metode, cu un conţinut de apă de maximum 2%, se trimite la rafinării. Pentru îndepărtarea resturilor de săruri rămase în ţiţeiul deshidratat, acesta se supune operaţiei de desalinizare, care constă în amestecarea cu apă nesărată şi desfacerea emulsiei rezultate prin procedee chimice sau electrice. Conţinutul de săruri din ţiţei se reduce la 0,2—0,3 kg la 10 000 l ţiţei.

Scanned with OKEN Scanner

b. Degazolinarea

Gazele separate de țiței conțin hidrocarburi gazoase (metan, etan, propan, butan), dar și cantități mici (circa 5,7%) de hidrocarburi lichide ușoare (cu C_5, C_6...). Separarea hidrocarburilor lichide din gaze este numită *degazolinare* (dezbenzinare), și se realizează prin absorbție sau adsorbție.

Degazolinarea prin absorbție se realizează în instalații care constau, în principiu, dintr-un absorbitor vertical, în care gazele vin în contact cu absorbantul, motorină, în contracurent, și dintr-o coloană de desorbție în care, în urma încălzirii, se pune în libertate gazolina absorbită și se separă absorbantul, care după răcire se recirculă.

Degazolinarea prin adsorbție se realizează în instalații care constau din minimum patru adsorbere, încărcate cu granule de cărbune activ. Procesul cuprinde patru faze distincte: adsorbția, desorbția, uscarea și răcirea, care se succed consecutiv (pag. 144).

Procedeul degazolinării prin adsorbție realizează cel mai mare procent de recuperare a gazolinei și face obiectul unui brevet românesc care a fost vîndut și în străinătate (firmei vest-germane Lurgi-Technik).

Gazolina separată este adăugată benzinelor pentru a le mări volatilitatea.

Gazul sărac (care conține C_1, C_2, C_3, C_4) este comprimat la circa 20 at și lichefiat pentru a fi distilat fracționat. Prin distilare se separă un amestec de 90% butani și 10% propan care se valorifică lichefiat în butelii, drept combustibil casnic (aragaz). Ca măsură de siguranță, pentru a fi ușor recunoscut acest amestec de gaze se odorizează cu mercaptani.

Restul de gaz (nelichefiat) este trimis prin conducte la diferiți consumatori, care-l folosesc drept combustibil sau la gazliftare.

În ultima vreme, hidrocarburile gazoase provenite din gazele de sondă se folosesc tot mai puțin la ars, ele fiind folosite ca materii prime petrochimice (cap. XIII).

c. Distilarea primară

Prelucrarea țițeiului și a fracțiunilor din țiței se realizează prin metode fizice și chimice.

Metodele fizice de prelucrare constau în obținerea din țiței (sau din fracțiuni din țiței), a unor hidrocarburi pure sau concentrate de anumite hidrocarburi, pe baza proprietăților fizice diferite ca temperatura de fierbere, cristalizare, solubilitate etc. Cea mai răspîndită este metoda de prelucrare, bazată pe diferența temperaturilor de fierbere a hidrocarburilor — *distilarea fracționată.*

Metodele chimice de prelucrare constau în transformări destructive ale moleculelor de hidrocarburi din țiței sub influența temperaturii, pre-

Scanned with OKEN Scanner

siunii şi catalizatorilor. Dintre aceste metode fac parte diferitele tipuri de cracare.

Ţiţeiul separat de gaze şi curăţit de apă şi impurităţi este supus operaţiei de distilare fracţionată.

Cînd distilarea fracţionată se aplică direct ţiţeiului şi are loc la presiune atmosferică se numeşte *distilare primară* sau *distilare atmosferică*, iar cînd este aplicată reziduului de la distilarea primară (păcurii) şi are loc la presiune redusă se numeşte *distilare în vid* sau *distilare secundară*.

Prin *distilarea primară* se urmăreşte obţinerea de fracţiuni cu domenii de fierbere determinate, ale căror proprietăţi corespund unor produse comerciale cu calităţi de utilizare dorite. Grupele principale de fracţiuni obţinute sînt următoarele:

— *benzinele*, care distilă între 40 şi 200° şi reprezintă la unele ţiţeiuri circa 22%;

— *petrolul (lampant)*, care distilă între 200 şi 300° şi reprezintă circa 18% din ţiţei;

— *motorinele* cu domeniul de distilare între 250 şi 350° (fracţiunea care distilă între 300 şi 350° reprezintă circa 5%);

— *reziduul* de la distilarea primară, păcura, reprezintă circa 55% (v. şi anexa 1)

Tehnica fracţionării ţiţeiului a evoluat de la distilarea discontinuă în blaze, care funcţionau pe baza vaporizării diferenţiate, la distilarea continuă în instalaţii tubulare, care funcţionează pe principiul vaporizării în echilibru (denumirea de instalaţii tubulare se dă după cuptoarele tubulare pentru încălzirea ţiţeiului care au înlocuit blazele).

Un cuptor tubular (fig. 144) este alcătuit dintr-o cameră paralelipipe-

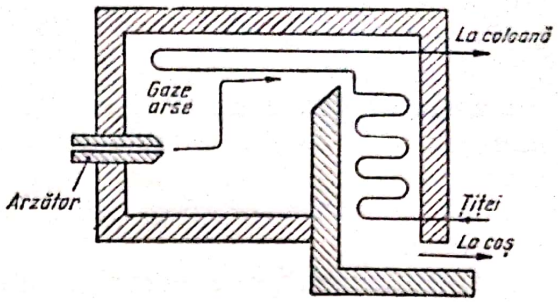


Fig. 144. Cuptor tubular.

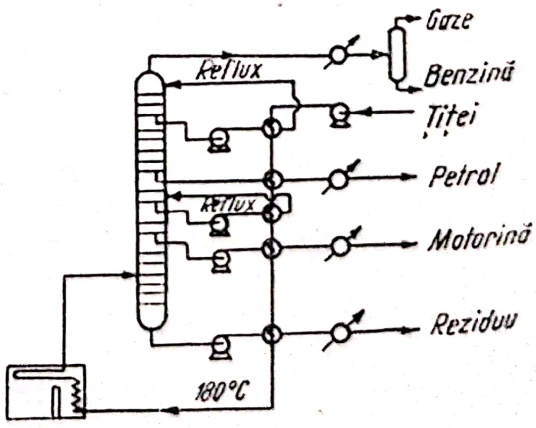


Fig. 145. Instalaţie de distilare atmosferică tubulară.

dică, căptușită în interior cu cărămidă refractară și prevăzută pe plafon și podea și, uneori, pe o parte din pereții laterali, cu ecrane de țevi prin care circulă țițeiul, făcînd repetate drumuri de dus și întors. În camera cuptorului se ard gaze sau păcură. Gazele arse, după ce bat ecranele de țevi, trec printr-un preîncălzitor de aer tubular, pentru recuperarea unei părți din căldura lor și apoi ies pe coș.

Instalațiile moderne de fracționare tubulare au o singură coloană, echipată cu talere și clopote. Instalațiile mai vechi au două trei coloane de distilare, dispuse în serie.

Principiul de funcționare al unei instalații de distilare atmosferică, tubulară, este redat în figura 145. Țițeiul rece (provenit dintr-un rezervor), refulat cu pompa de alimentare, trece succesiv prin schimbătoarele de căldură ale refluxului de benzină, ale refluxului intermediar, ale fracțiunilor laterale (lampant și motorină) și ale reziduului. Astfel, țițeiul se preîncălzește pînă la 160—180°. Preîncălzit intră în cuptorul tubular, în care este încălzit la aproximativ 330°, temperatură la care este vaporizat în proporție de 50%, și mai departe în coloana de fracționare. Vaporii alimentează zona (superioară) de rectificare a coloanei, iar lichidul, împreună cu o parte din refluxul intern al zonei de rectificare, cade în zona de concentrare (de la bază) și ajunge din taler în taler pînă la baza coloanei. La baza coloanei se injectează abur supraîncălzit, care provoacă o nouă vaporizare a lichidului, iar vaporii formați parcurg cu aburul zona de concentrare din taler în taler, în contracurent cu lichidul, asigurînd concentrarea acestuia prin vaporizări succesive.

La vîrful coloanei se introduce un reflux (prin luarea de lichid de pe un taler inferior, cu o pompă, răcirea lui într-un schimbător de căldură cu ajutorul țițeiului și reintroducerea pe un taler superior). Refluxul rece de benzină asigură condensarea hidrocarburilor corespunzătoare petrolului și nu permite trecerea lor în benzină. Un rol similar are și cel de-al doilea reflux.

Pentru a le corecta caracteristicile de distilare și fracțiunile laterale (ca și cea de fund), care reprezintă cantități limitate din refluxul intern al coloanei, sînt „stripate" cu abur în coloane separate (netrecute în figură) numite stripere. Striperele sînt mici coloane de concentrare, în care se injectează pe la fund abur supraîncălzit. Aburul produce o vaporizare a fracțiunii laterale și împreună cu vaporii formați circulă în contracurent cu lichidul prin talerele striperului, asigurînd concentrarea lui prin vaporizări succesive. Aburul, împreună cu vaporii de hidrocarburi degajați în striper, se reintroduce în coloana principală deasupra talerului de pe care s-a scos fracțiunea laterală. Aburul introdus la baza coloanelor și a striperelor iese pe la vîrful coloanei o dată cu vaporii de benzină și după trecerea printr-un răcitor cu apă condensează, iar apa rezultată se separă prin decantare.

Pentru o compoziție constantă a țițeiului, reglarea operației de fracționare se face prin controlul temperaturii țițeiului la ieșirea din

Scanned with OKEN Scanner

cuptor şi prin cantitatea şi controlul temperaturii celor două circuite de reflux.

Instalaţiile tubulare cu o singură coloană sînt simple, uşor de mînuit şi economice din punctul de vedere al consumului de combustibil şi al materialelor.

d. Distilarea secundară. (Fabricarea uleiurilor minerale)

Distilarea secundară (distilare la vid) se aplică în cazurile în care, la presiunea atmosferică, ar fi necesare temperaturi prea înalte la care încep reacţiile de descompunere a moleculelor. Totodată, prin distilarea la vid se realizează o fracţionare mai accentuată a componenţilor din amestec, prin mărirea raportului dintre tensiunile lor de vapori.

Păcura rezultată la distilarea primară este utilizată drept combustibil (singură sau în amestec cu alte reziduuri de cracare), ca materie primă la cracarea termică şi ca materie primă la fabricarea uleiurilor minerale.

Uleiurile minerale de calitate superioară, necesare motoarelor (cu aprindere prin scînteie şi Diesel) şi cilindrilor de maşini cu abur supraîncălzit, se obţin din păcură parafinoasă.

Fabricarea uleiurilor minerale se realizează fie într-un proces unic, în care se scot, prin distilare la vid, direct fracţiunile de ulei din păcură şi aceste fracţiuni se tratează chimic sau se solventează, fie în două procese, scoţînd întîi din păcură un ulei total numit „bulc", care se rafinează şi se distilă obţinînd astfel fracţiuni gata rafinate. Prima metodă este cea mai răspîndită, deoarece se aplică păcurilor parafinoase; cea de-a doua se aplică păcurilor asfaltoase care nu necesită solventare, deoarece nu conţin cantităţi mari de parafine care să fie îndepărtate.

Prelucrarea păcurii parafinoase cu obţinerea uleiurilor minerale este reprezentată în schema circulaţiei materialelor din figura 146. Din păcura parafinoasă se îndepărtează prin distilare resturile de motorină, iar păcura lipsită de motorină este tratată cu propan lichid la 20—25 at şi 65°C. Propanul dizolvă selectiv uleiurile, dar nu dizolvă asfalturile. Soluţia de ulei în propan lichid se separă de asfaltul precipitat şi se încălzeşte la 125—160°C pentru punerea în libertate a propanului, care prin răcire ulterioară este lichefiat şi recirculat.

Dacă tratarea păcurii cu propan se execută la —45°, se poate realiza şi o deparafinare, deoarece solubilitatea parafinelor în propan la această temperatură este foarte scăzută şi cristalizează.

Păcura dezasfaltată este supusă distilării fracţionate în vid, cînd se separă diferitele fracţiuni de uleiuri cu intervale de fierbere, în funcţie de utilizare.

Distilarea fracţionată în vid a păcurii dezasfaltate se execută în instalaţii tubulare (care se aseamănă cu cele folosite pentru distilarea primară). constituite dintr-un cuptor tubular, în care păcura este încălzită pînă la circa 350°, dintr-o coloană de fracţionare, răcitoare cu aer sau apă, vase de recepţie şi condensatoare barometrice.

Scanned with OKEN Scanner

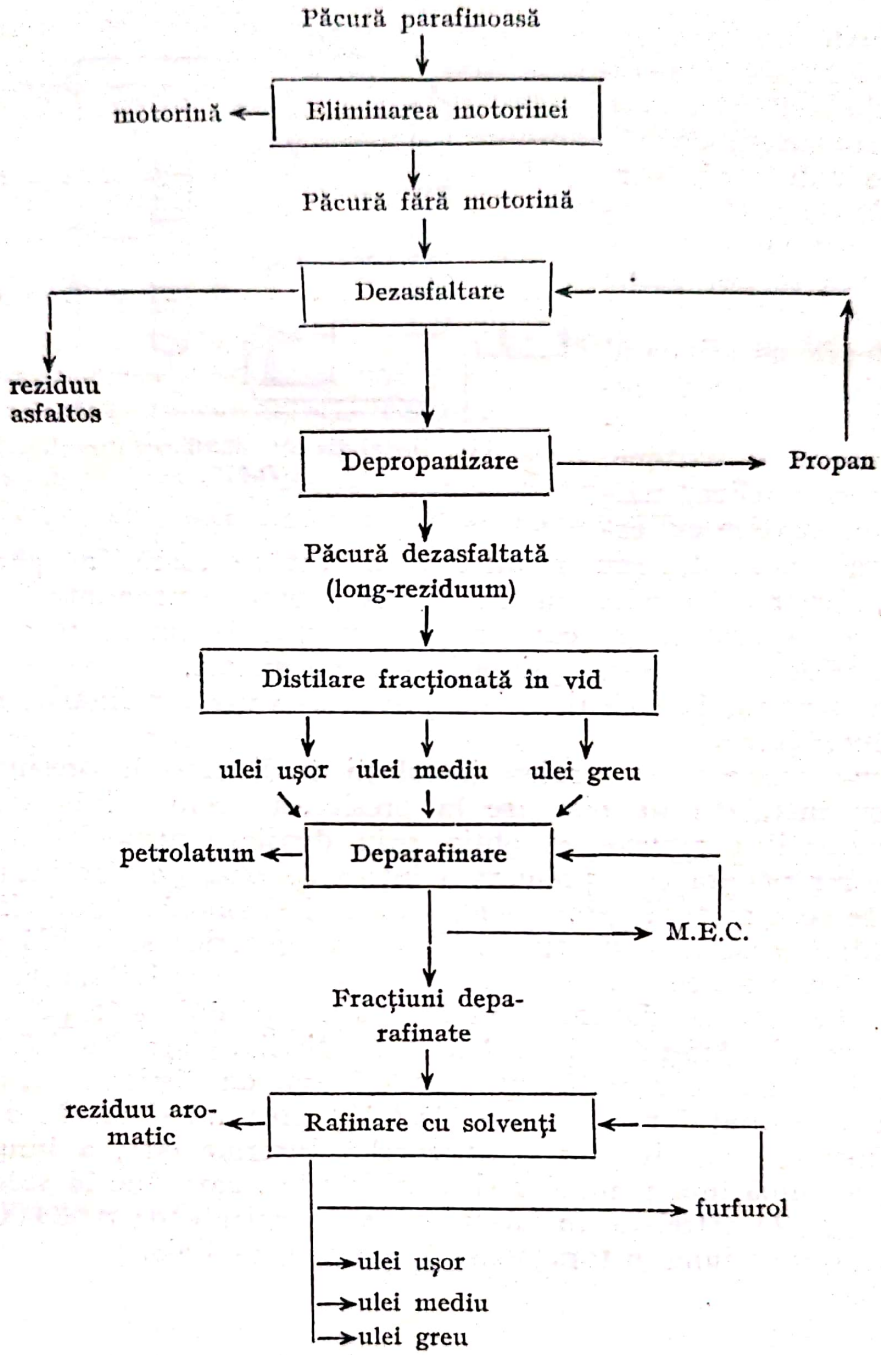


Fig. 146. Schema de fabricare a uleiurilor minerale.

Fiecare fracțiune este deparafinată fie prin răcire (pag. 194), fie cu ajutorul solvenților selectivi ca metil-etil-cetona (M.E.C.), în care parafina fiind puțin solubilă se separă de uleiurile care se dizolvă. Reziduul parafinos este numit *petrolatum*.

Scanned with OKEN Scanner

Fracţiunile deparafinate sînt supuse rafinării cu solvenţi selectivi (furfurol, fenol, nitrobenzen, crezoli, bioxid de sulf etc.), care dizolvă în special hidrocarburile aromatice din uleiuri şi care se pot astfel îndepărta.

Din păcura parafinoasă, care conţine asfalturi, hidrocarburi parafinice normale şi ramificate, naftene, aromatice policiclice, naftenice şi aromatice cu catene laterale normale sau ramificate, a fost necesară îndepărtarea asfalturilor, deoarece acestea suferă o descompunere pronunţată în timpul distilării, a *n*-parafinelor, care ridică punctul de congelare al uleiurilor şi aromaticelor ce nu au proprietăţi bune de ungere.

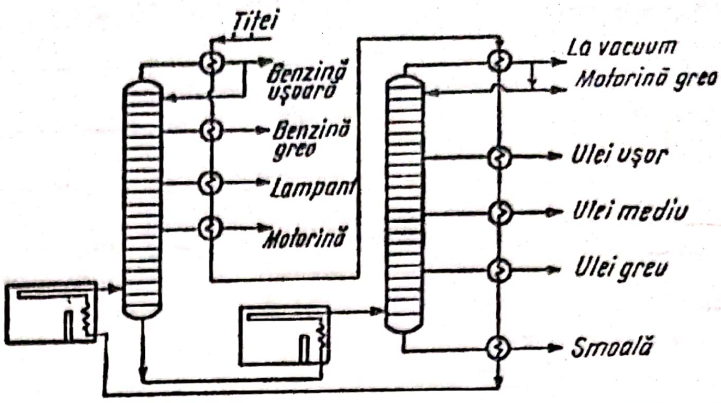


Fig. 147. Instalaţie de distilare atmosferică şi în vid (*DAV*).

În ţara noastră, la Teleajen, funcţionează o mare rafinărie, în care se aplică solventarea.

În ultima vreme se construiesc instalaţii de distilare la presiune redusă, cuplate cu instalaţii de distilare la presiunea atmosferică (fig. 147). În aceste instalaţii complexe se obţin prin distilare atmosferică produsele obişnuite, iar păcura este prelucrată într-o coloană de fracţionare la vid, din care se scot materii prime pentru cracări şi smoală (asfalt brut).

Instalaţiile combinate pentru distilarea atmosferică şi în vid sînt foarte economice în ceea ce priveşte consumul de combustibil la încălzirea în cuptoare. Aceasta se datoreşte preîncălzirii ţiţeiului, atît pe seama căldurii fracţiunilor laterale din coloana de distilare atmosferică cît şi pe seama fracţiunilor şi a reziduului din coloana de distilare la vid.

Folosirea instalaţiilor combinate (D.A.V.) prezintă şi următoarele avantaje: reducerea capacităţilor rezervoarelor intermediare, a lungimii conductelor, a numărului pompelor şi a utilităţilor, care duc la scăderea preţului de cost. O astfel de instalaţie cu o capacitate de 3 000 000 t/an a fost pusă în funcţiune în ţara noastră la Brazi, în 1963.

e. Prelucrarea fracţiunilor de ţiţei la temperaturi ridicate

Dezvoltarea automobilismului şi aviaţiei a cerut cantităţi tot mai mari de benzină, iar benzina nu se găseşte în ţiţei în proporţiile în care o cer consumatorii (în comparaţie cu alte fracţiuni). Pe de altă parte, benzina de distilare primară nu posedă calităţile cerute de motoarele moderne. De asemenea, dezvoltarea industriei petrochimice a necesitat cantităţi tot mai mari de hidrocarburi aromatice şi olefinice. Toate acestea au dus la

aplicarea unor procedee de transformare a unor fracțiuni medii și grele de țiței, în fracțiuni ușoare și în gaze sau de izomerizare a hidrocarburilor din fracțiunile ușoare și medii. Dintre aceste procedee se aplică pe scară largă cracarea termică și catalitică și reformarea catalitică.

1) **Cracarea termică.** Termenul de *cracare* provine de la verbul englezesc „to crack", care înseamnă a sparge, a crăpa. Astăzi, prin cracare se înțelege schimbarea mărimii și structurii moleculelor de hidrocarburi, sub influența temperaturii, presiunii și duratei de reacție.

În procesul de cracare au loc următoarele grupe de reacții principale:

— scindarea hidrocarburilor cu mase moleculare mari în hidrocarburi cu mase moleculare mai mici;

— polimerizarea unora dintre moleculele rezultate prin scindare;

— izomerizarea hidrocarburilor.

Scindarea unei molecule de hidrocarbură este însoțită de o redistribuire a hidrogenului, una dintre moleculele rezultate fiind mai bogată în hidrogen decît cealaltă.

$$C_{m+n}H_{2(m+n)+2} \longrightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2}.$$

Se formează astfel hidrocarburi olefinice, care la rîndul lor se pot scinda dînd alte hidrocarburi olefinice.

Hidrocarburile olefinice pot rezulta și din reacții de dehidrogenare.

$$C_nH_{2n+2} \longrightarrow C_nH_{2n} + H_2.$$

În funcție de tăria diferitelor legături dintre atomii moleculei și de condițiile de lucru se produce scindarea sau dehidrogenarea.

Energia legăturii C—C este de 81 kcal/mol, a legăturii C=C de 146 kcal/mol, iar a legăturii C—H de 98,8 kcal/mol. Rezultă că reacția de cracare este mai ușor de realizat decît cea de dehidrogenare.

Din energiile libere de formare ale reactanților și ale produselor (alcanilor și alchenelor) se poate calcula variația energiei libere, care pentru cracare (la 1 at) este:

$$\Delta G^\circ = 18\,940 - 33{,}8\ T,$$

iar pentru dehidrogenare (la 1 at):

$$\Delta G^\circ = 30\,000 - 33{,}8\ T,$$

în care T este temperatura absolută de reacție. Folosind aceste expresii (care nu depind de masa moleculară decît pentru omologii superiori ai butanului), se pot calcula temperaturile la care ΔG devine negativ, temperaturi la care încep să se producă reacțiile de cracare sau de dehidrogenare. Temperatura la care ΔG devine negativ este pentru cracare 270°, iar pentru dehidrogenare 620°.

La temperaturi între 450 și 550°, scindarea are loc către mijlocul moleculei, iar la temperaturi mai înalte la capetele moleculei, cu formare de metan.

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea influenţează mai puţin reacţiile monomoleculare de scindare şi mai mult reacţiile bimoleculare, secundare de sinteză (de polimerizare şi de alchilare). De aceea, creşterea presiunii măreşte randamentul în hidrocarburi lichide şi reduce procentul de hidrocarburi gazoase.

Hidrocarburile naftenice cu peste patru atomi de carbon dau uşor reacţii de dehidrogenare. Ciclohexanul la 500—630° trece prin ciclohexen şi ciclohexadienă în benzen.

Hidrocarburile aromatice sînt mult mai stabile. La cele cu catene laterale, prima reacţie este cea de rupere a catenei, cu formare de hidrocarburi olefinice. Prin încălzire îndelungată la temperaturi de 500—650° au loc reacţii de dehidrogenare a hidrocarburilor aromatice, în urma cărora rezultă, de exemplu, difenil din benzen şi dinaftil din naftalină.

Prin procesul de cracare termică se urmăreşte industrial obţinerea unei cantităţi maxime de benzină cu punctul final de distilare 200°, care este condiţionată de: materie primă, temperatură, presiune şi timp de contact.

Pentru aceeaşi materie primă, cînd timpul de contact rămîne acelaşi, randamentul de benzină creşte cu temperatura şi cu masa moleculară a componenţilor supuşi cracării.

Prin cracarea păcurii la 25—60 at şi 460—540° rezultă în medie 30—35% benzină, 10—15% gaze, 50—55% reziduu.

Benzina de cracare termică are, datorită prezenţei în compoziţia sa a hidrocarburilor aromatice, cifră octanică (de 65—70) mai mare decît benzina de distilare primară (60—65), dar insuficientă pentru motoarele moderne. Prezenţa hidrocarburilor olefinice în benzinele de cracare termică face ca acestea să aibă o stabilitate redusă. Din aceste motive nu se mai construiesc azi instalaţii de cracare termică (ci de cracare catalitică).

Gazele de cracare, constituite dintr-un amestec de hidrocarburi saturate şi nesaturate (etan-etenă, propan-propenă, butan-butene şi hidrocarburi grele în cantităţi mai mici), sînt folosite în industria petrochimică (cap. XIII).

Păcurile grele, rezultate în instalaţiile de distilare la vid, sînt prelucrate în *instalaţiile de cocsare întîrziată*, în care se obţine la 500°, în funcţie de calitatea materiei prime, 8—18% benzină, 40—65% petrol şi motorină, 12—26% cocs şi circa 10% gaze. Fracţiunile medii rezultate în aceste instalaţii se folosesc ca materii prime la cracarea catalitică. Cocsul, care mai conţine 3—8% materii volatile, este folosit drept combustibil casnic sau industrial. Cînd cocsul provine din materii prime lipsite de sulf şi de substanţe anorganice (cenuşă), este încălzit în retorte (pentru îndepărtarea materiilor volatile) şi folosit la fabricarea anozilor necesari în industria aluminiului.

2) **Cracarea catalitică.** La cracarea catalitică efectuată în prezenţa unor catalizatori acizi (silicaţi de aluminiu), în aceleaşi condiţii fizice, se produce ruperea în mai mare proporţie a legăturilor C—C decît la cracarea termică. Catenele hidrocarburilor sînt scindate către mijloc, din care cauză gazele de la cracarea catalitică sînt mai sărace în metan şi etan decît cele de la cracarea termică.

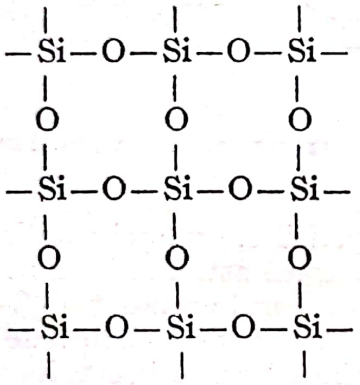
Scanned with OKEN Scanner

În prezența catalizatorilor nu sînt desfăcute nucleele aromatice, dar au loc izomerizări ale hidrocarburilor din celelalte clase. Din această cauză, benzinele conțin procente mai mari de hidrocarburi aromatice (16% față de 3%) și izoparafinice, ceea ce le conferă o cifră octanică mai ridicată (80—86).

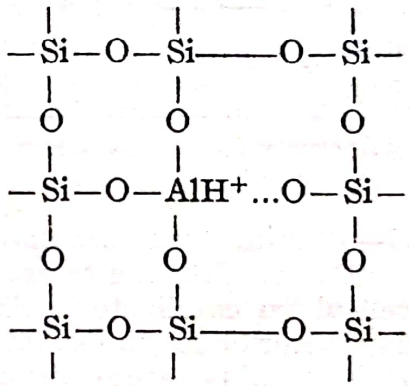
Pentru cracarea catalitică se admite un mecanism caracterizat prin prezența ionilor de carboniu, rezultați prin ruperea eterolitică a legăturii C—C.

$$C : C \longrightarrow C^+ + : C^- .$$

Ruperea eterolitică a legăturii C—C este favorizată de prezența unui catalizator acid, cum este alumosilicatul. Partea activă a acestui catalizator este o rețea macromoleculară de $(SiO_2)_2$, în care atomii de siliciu sînt înlocuiți izomorf cu aluminiu.



rețeaua silicatului



rețeaua alumosilicatului

Aluminiul avînd valența inferioară siliciului, în macromolecula silicatului apar sarcini negative, din cauza cărora în rețeaua catalizatorului se vor găsi ioni Na^+, K^+ etc. Acești ioni, după tratare cu acizi (metodă de activare a aluminosilicaților), vor fi înlocuiți cu ioni H^+.

Alumosilicații cu activitate catalitică pot fi naturali — argile activate — sau sintetici. În practica industrială se folosesc mai ales catalizatori sintetici, obținuți prin coprecipitarea hidroxizilor de aluminiu și siliciu, care conțin 4—20% Al_2O_3 și 80—96% SiO_2 (pag. 36).

Cracarea catalitică se realizează industrial prin unul din următoarele procedee:

— cu strat fix de catalizator;
— cu catalizator mobil (termofor);
— cu catalizator în strat fluidizat.

După primul procedeu, vaporii de materie primă (motorină) sînt trecuți prin stratul fix de catalizator, alcătuit din alumosilicați sintetici, sub formă de pastile sau granule, la 460—480° și la 1—2 at. Trecerea materiei prime

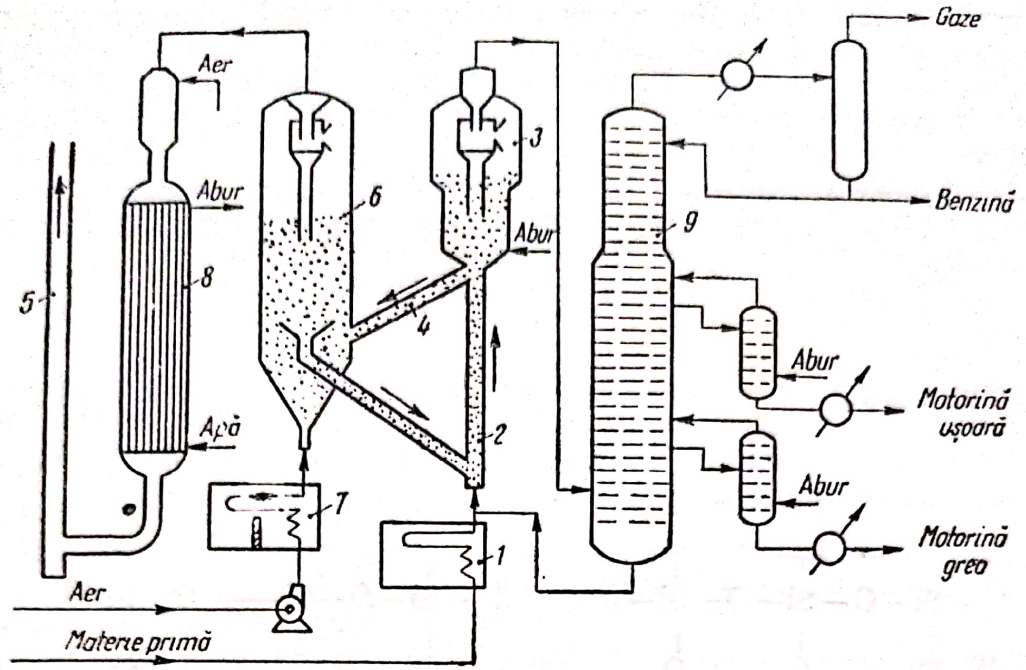


Fig. 148. Schema tehnologică a unei instalații de cracare catalitică „tip Fluid".

durează 10—12 min, după care datorită acoperirii suprafeței catalizatorului cu cocs se suflă aer. Cocsul este ars și catalizatorul astfel regenerat.

În procedeul cu catalizator mobil — catalizatorul granulat (0,2—2 mm) circulă prin reactor de sus în jos, întîlnind în contracurent vaporii de materie primă. Catalizatorul pe care s-a depus cocs în timpul cracării, este introdus cu ajutorul unui elevator în cuptorul de regenerare, în care întîlnește în contracurent aer încălzit la 450—480°. Catalizatorul regenerat este reintrodus cu ajutorul altui elevator în reactor.

O astfel de instalație funcționează la rafinăria din Grupul industrial de petrochimie Borzești.

Un complex modern de cracare catalitică cum este cel din Grupul industrial de petrochimie-Ploiești, cuprinde pe lîngă instalația de cracare catalitică cu catalizator în strat fluidizat, o instalație de oxidare a mercaptanilor din gazele lichefiate și din benzine și o instalație de hidrofinare a motorinelor (anexa 1).

O instalație de cracare catalitică tip Fluid (fig. 148) prelucrează distilatele grele (motorine) obținute la distalarea atmosferică, cocsarea și reducerea viscozității producînd benzine cu o cifră octanică ridicată, motorine superioare și gaze pentru chimizare.

Materia primă este trimisă cu ajutorul pompelor în cuptorul tubular *1*, de unde preîncălzită, la 260—270°, după amestecare cu motorină grea de reciclu, trece într-o conductă montantă *2*, antrenînd și catalizator fierbinte (sub formă de granule de 50—60 μ), care curge din regenerator. Vaporii de materie primă mențin catalizatorul în stare de fluidizare în reactorul *3*.

Scanned with OKEN Scanner

În urma reacțiilor catalitice rezultă gaze și vapori care ies pe la partea superioară a reactorului după separarea de catalizator în cicloane.

Catalizatorul epuizat, prin depunere de cocs pe suprafața sa, coboară la partea inferioară a reactorului, unde se stripează cu abur pentru punerea în libertate a hidrocarburilor și mai departe prin conducta *4*, în regeneratorul *6*. Aici aerul preîncălzit în cuptorul *7*, menține catalizatorul în strat fluidizat, arderea fiind astfel condusă încît gazele de regenerare, care la nivelul cicloanelor din regenerator au o temperatură de 700°, să conțină 7—8% CO. Gazele de regenerare trec în recuperatorul de căldură, *8* unde se ard producîndu-se abur și apoi la coșul *5*.

Produsele cracării trec în coloana de distilare *9* în care rezultă pe la vîrf gaze și benzină, lateral două fracții de motorină care se stripează și un reziduu care în parte se recirculă. De asemenea o parte din motorină se recirculă iar restul este hidrofinată.

Hidrofinarea motorinelor are loc la 350° pe catalizator de Ni—Mo.

3) **Reformarea catalitică.** Prin procesul de *reformare* se înțelege transformarea hidrocarburilor (conținute în benzine) cu cifră octanică mică în hidrocarburi cu cifră octanică ridicată. Cînd transformarea se realizează numai cu ajutorul căldurii și presiunii se numește *reformare termică*, iar cînd se realizează sub influența acelorași factori, dar în prezența catalizatorilor, se numește *reformare catalitică*.

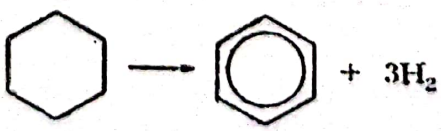
Deoarece în procesul de reformare termică rezultă benzine cu cifră octanică relativ inferioară și cu un conținut ridicat de olefine, ceea ce le conferă instabilitate, acest proces cedează locul procesului de reformare catalitică.

În procesul de reformare catalitică se urmărește astăzi, pe lîngă obținerea de benzine cu cifră octanică ridicată (98), și obținerea de hidrocarburi aromatice — materii prime petrochimice. De asemenea, în acest proces rezultă cantități mari de hidrocarburi gazoase (C_1—C_5 — materii prime petrochimice) și hidrogen (100—200 Nm^3/t benzină — materie primă).

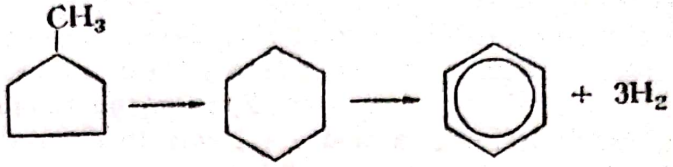
Reformarea catalitică se realizează la 450—520° și 15—20 at, în prezența catalizatorilor (Pt pe Al_2O_3), la un raport molar hidrogen/hidrocarburi pînă 10/1, cu o viteză volumară (volum de materie primă lichidă/volum ocupat de catalizator în timp de o oră) de 0,5—5 m^3/m^3h.

În procesul de reformare catalitică au loc următoarele reacții principale:

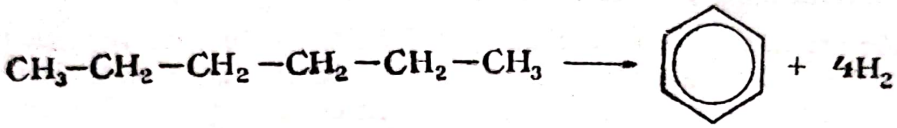
— dehidrogenarea cicloparafinelor (cu ciclu de 6 atomi):



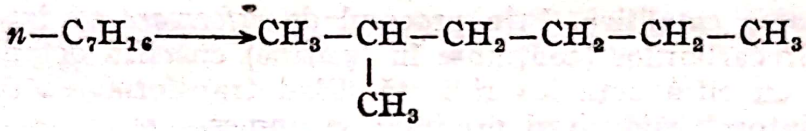
— dehidroizomerizarea cicloparafinelor cu ciclu de cinci atomi şi catenă laterală :



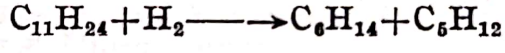
— dehidrociclizarea parafinelor liniare :



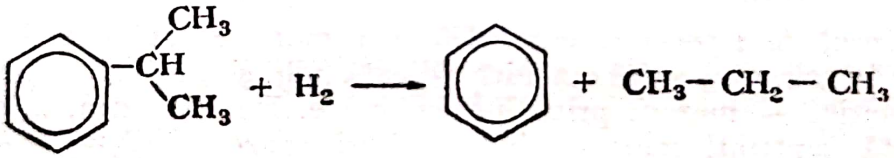
— izomerizarea parafinelor liniare :



— hidrocracări :



sau :



—reacţii de hidrogenare a olefinelor şi de desulfurare.

Schimbarea structurii hidrocarburilor dintr-o anumită benzină în urma procesului de reformare catalitică poate fi, de exemplu, următoarea :

Hidrocarburi	Materie primă (% vol)	Benzină reformată (% vol)
Parafine	73,3	43,1
Olefine	0,4	2,1
Naftene	15,0	0,0
Aromate	11,3	54,8
	100,0%	100,0%

În ţara noastră a intrat în funcţiune, în anul 1961, complexul de reformare catalitică de la Brazi, cu o capacitate de prelucrare de un milion de tone anual.

O a doua instalaţie de reformare catalitică, cu o capacitate de prelucrare de 500 000 t anual, a intrat în funcţiune în anul 1965, în cadrul

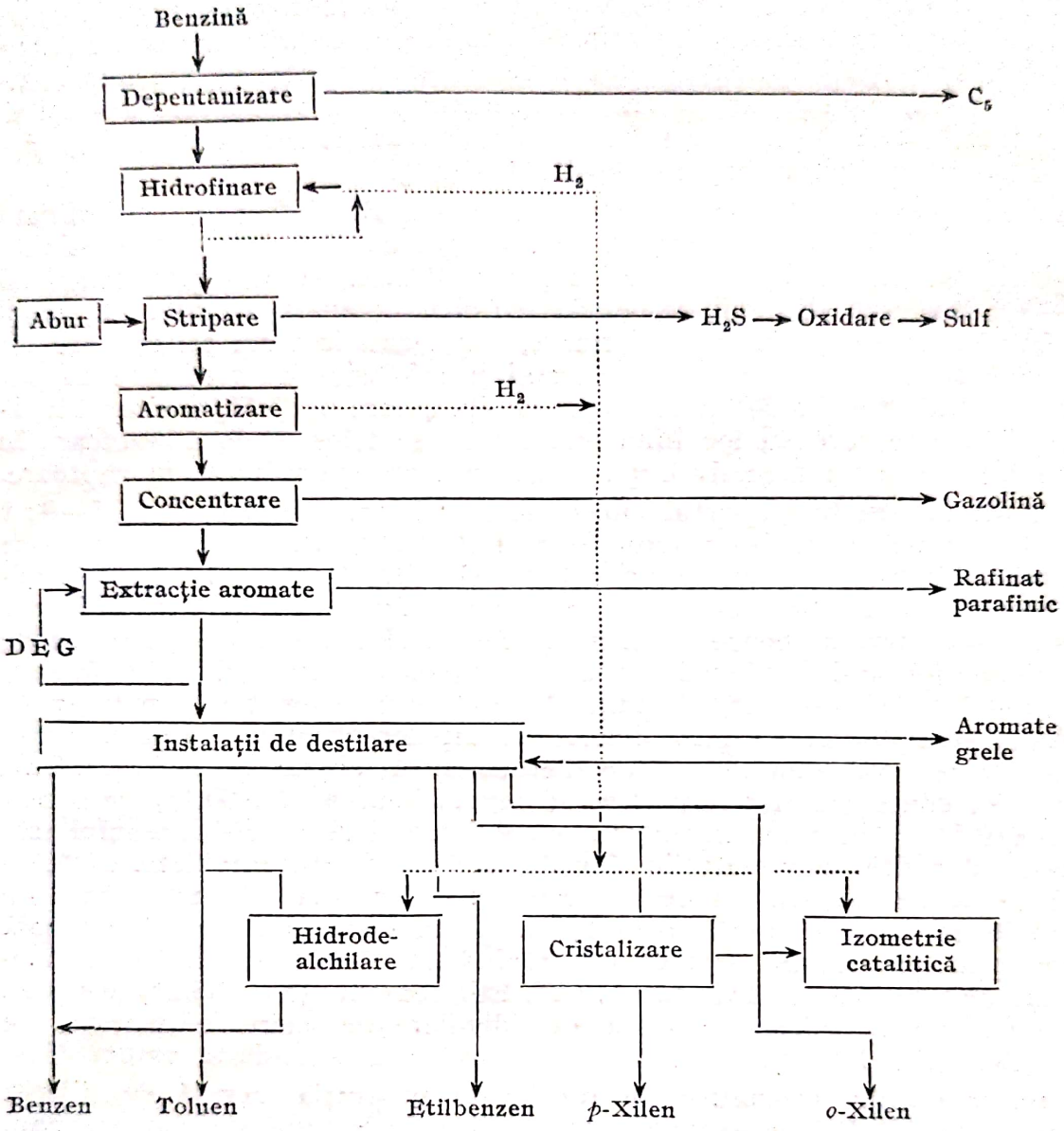


Fig. 149. Schema bloc a procesului tehnologic de reformare catalitică.

Rafinăriei din Orașul Gheorghe Gheorghiu-Dej și o a treia tot de 500 000 t/an la Rafinăria Pitești, în anul 1969.

Schema bloc a procesului tehnologic este reprezentată în figura 149.

Materia primă este o benzină de distilare primară cu interval de fierbere 60—180° (la Pitești). Din benzină sînt îndepărtate prin distilare hidrocarburile cu mai puțin de 6 atomi de carbon, (depentanizare), care nu pot conduce la hidrocarburi aromatice. Benzina depentanizată este supusă hidrofinării la 350° folosind hidrogen rezultat de la aromatizarea catali-

tică şi catalizator de Co—Mo. La 30 at se separă hidrogenul gazos care se recirculă iar din benzină prin distilare la 10 at şi apoi prin striparea cu abur a benzinei se separă hidrogenul sulfurat care este otrăvitor pentru catalizatorul de aromatizare şi care se trimite la instalaţia de recuperare a sulfului. O instalaţie de recuperare a sulfului există numai la Piteşti unde se prelucrează ţiţei din import bogat în sulf, 1,4—1,8%.

La complexul de reformare catalitică de la Brazi, benzina hidrofinată este separată în două fracţiuni: una uşoară conţinînd C_6—C_8 destinată obţinerii de hidrocarburi aromatice pure (B.T.X.) şi alta grea conţinînd C_8— C_9 destinată obţinerii de benzine cu cifră octanică ridicată. Procesul de aromatizare (numit şi platformare, după catalizatorul folosit) are loc în condiţii identice indiferent de fracţiunea folosită, în reactoare cu pat fix de catalizator, la 490° după o prealabilă uscare pe $CaCl_2$ şi site moleculare. Reacţiile care au loc fiind endoterme, se folosesc două reactoare în care benzina intră succesiv după o încălzire corespunzătoare în cuptoare.

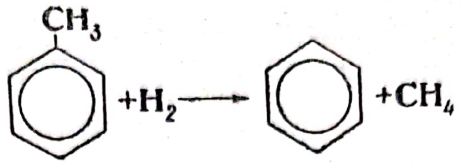
În primul reactor raportul molecular H_2: hidrocarburi este de 5—6 : 1 (la 525°) iar la al doilea reactor de 8 : 1 (la 500°). Produsele de reacţie se separă de hidrogen, hidrocarburi gazoase şi o fracţie uşoară lichidă conţinînd mai ales C_5 după care sînt supuse unei fracţionari pentru obţinerea unor concentrate de benzen, toluen şi xileni (B.T.X). Din acestea se extrag aromatele folosind dietilenglicolul ca solvent selectiv (în care nu se dizolvă, la 160—180° şi 7—8 at, alcanii). Din extractul aromatic se pot separa hidrocarburi aromatice prin dizolvarea dietilen-glicolului în apă. După concentrarea soluţiilor apoase de dietilen-glicol, acestea se recirculă. Prin distilarea concentratelor respective se separă benzen (T_f. 80,1°) şi toluen (T_f. 110,5°). Separarea xilenilor izomeri între ei şi a etil-benzenului este dificilă datorită temperaturilor lor de fierbere foarte apropiate. *o*—Xilenul se poate separa de restul componenţilor avînd temperatura de fierbere cea mai ridicată (T_f. 144,4°). *p*—Xilenul (T_f. 138,4°) se separă apoi prin cristalizare fracţionată răcind la —60°, el avînd temperatura de topire cea mai ridicată, 13,2°. Etil-benzenul (T_f. 136,2°) se separă prin fracţionare folosind coloane de distilare de mare eficacitate, de *m*—xilen (T_f. 139,1°).

Hidrocarburile aromatice nu rezultă în proporţia cerută de diferiţi consumatori. Astfel de exemplu, una din benzinele rezultate la aromatizare are următoarea compoziţie procentuală:

benzen	7,6
toluen	21,2
xileni şi etil-benzen	20,0
hidrocarburi aromatice C_9 + ...	0,9
hidrocarburi nearomatice	50,3

Toluenul rezultă în proporţia cea mai mare dar este mai puţin solicitat. De aceea el este supus unei reacţii de hidrodealchilare (într-o instalaţie

la rafinăria din Grupul industrial de petrochimie-Borzești — cu scopul trecerii în benzen care are numeroase utilizări.



De asemenea raportul diferiților izomeri ai xilenilor nu corespunde necesităților industriei chimice organice. Într-un amestec rezultat la reformarea catalitică ei se găsesc de exemplu în următoarele procente (în masă):

o-xilen	24,2
m-xilen	46,5
p-xilen	17,7
etilbenzen	11,6

m-Xilenul rezultă în proporția cea mai mare și este cel mai puțin solicitat. De aceea este supus izomerizării catalitice la *p*-xilen. Izomerizarea se realizează în prezența unui catalizator de platformare (Pt/Al_2O_3), la 450—500° și 15 at în prezența hidrogenului (într-o instalație la Rafinăria Brazi). Rezultă un amestec de xileni în care *p*-xilenul (mult solicitat pentru fabricarea acidului tereftalic) reprezintă 21%. Din acest amestec prin cristalizare fracționată se separă 9—10% *p*-xilen (cca. 55% din *p*-xilenul rezultat) iar restul se recirculă.

În urma reacțiilor secundare de cracare și disproporționare rezultă și circa 4% produse secundare care se separă și nu se mai recirculă.

Instalațiile de reformare catalitică au o importanță economică deosebită, deoarece asigură cu materii prime industria de sinteză organică și produc benzină auto cu cifră octanică ridicată.

f. Rafinarea produselor petroliere

Prin *rafinare* se urmărește purificarea produselor petroliere fie cu scopul de a le aduce la condițiile comerciale, fie pentru a îndepărta din ele anumiți componenți care prezintă o valoare comercială mai mare. Se supun rafinării toate produsele petroliere, de la benzină pînă la uleiuri. Unele dintre ele sînt supuse unei singure rafinări, altele la cîte două sau chiar mai multe rafinări combinate.

Prin rafinare se realizează:

— eliminarea compușilor cu sulf, care au o influență negativă asupra sensibilității la etilare a benzilor și favorizează formarea gumelor;

— reducerea corozivității produsului, datorită compușilor cu sulf sau acizilor naftenici;

— îndepărtarea produșilor cu azot, care dau produselor un miros urît;

— îndepărtarea olefinelor şi aromatelor, care pot forma gume şi produşi grei;

— obţinerea de materii prime pentru alte industrii, ca, de exemplu, acizii naftenici şi hidrocarburile aromatice;

— obţinerea de produse cu culori acceptabile prin îndepărtarea asfaltenelor.

După metodele aplicate se deosebesc:

Rafinarea chimică: — acidă, cu acid sulfuric;
— bazică, cu hidroxid de sodiu, cu plumbit de sodiu;
— catalitică.

Rafinarea fizicochimică: — cu adsorbanţi, — în fază vapori, — în fază lichidă;,
— prin solventare — cu bioxid de sulf, — cu furfurol, — cu fenol.

Rafinarea chimică. Metoda cea mai mult utilizată este rafinarea cu acid sulfuric. La tratarea produselor petroliere cu acid sulfuric, hidrocarburile olefinice fie că trec în esteri sulfurici prin adiţia acidului sulfuric la dubla legătură, fie că polimerizează sub influenţa catalitică a acidului sulfuric. Esterii şi polimerii formaţi se depun sub formă de gudron şi se pot astfel îndepărta.

Asfalturile şi răşinile, conţinute în unele fracţiuni de ţiţei sub formă coloidală, sînt floculate, absorbite sau polimerizate şi trecute astfel în gudronul acid.

Compuşii cu azot, avînd caracter bazic, dau cu acidul sulfuric săruri care se depun în gudroanele acide.

Compuşii oxigenaţi, cum sînt acizii naftenici, sînt atacaţi în mică măsură de acidul sulfuric.

Îndepărtarea compuşilor cu sulf depinde de natura lor chimică. În general, fracţiunile bogate în compuşi cu sulf se rafinează prin alte metode.

Operaţia de rafinare cu acid sulfuric constă în tratarea produsului petrolier cu acid sulfuric concentrat sub agitare, oprirea agitării pentru decantarea gudronului format, scurgerea gudronului, spălarea cu apă a produsului petrolier rămas, neutralizarea excesului de acid cu soluţie de hidroxid de sodiu şi spălarea din nou cu apă.

Unele produse petroliere, cum este motorina, se rafinează bazic cu hidroxid de sodiu pentru îndepărtarea aciditătii organice (datorită acizilor naftenici şi fenolilor), care dăunează injectoarelor, sau pentru obţinerea acizilor naftenici,

Rafinarea cu plumbit de sodiu şi sulf se aplică benzinelor de cracare pentru transformarea compuşilor cu sulf — mercaptanii —, care au activitate corosivă, în disulfuri care nu sînt corosive, conform ecuaţiilor:

$$2R-SH + Pb(ONa)_2 \longrightarrow R-S-Pb-S-R + 2NaOH.$$

Scanned with OKEN Scanner

În prima fază mercaptanii sînt transformați în mercaptide de plumb, care în a doua fază reacționează cu sulful și se transformă în disulfuri organice și sulfură de plumb:

$$R-S-Pb-S-R + S \longrightarrow PbS + R-S-S-R.$$

Regenerarea plumbitului de sodiu se face prin suflare de aer la 80°C în soluția alcalină care conține sulfura de plumb în suspensie:

$$PbS + 4NaOH + 2O_2 \longrightarrow Pb(ONa)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Rafinarea catalitică (hidrofinarea) se aplică benzinelor sau motorinelor rezultate prin cracare termică, cu scopul saturării hidrocarburilor olefinice (pentru a evita formarea gumelor), a îndepărtării compușilor cu sulf, azot și oxigen, sub formă de hidrogen sulfurat, amoniac și respectiv apă. Această metodă necesită cantități mari de hidrogen și de aceea se aplică în rafinăriile care posedă instalații de reformare catalitică.

Catalizatorul folosit este molibdatul de cobalt. Temperatura de lucru este 400—440°C.

Rafinarea cu adsorbanți constă în tratarea unor fracțiuni petroliere cu materiale adsorbante naturale, cum sînt bentonitele (activate), sau sintetice, ca gelul de silice, care reține pe suprafața lor olefinele, substanțele asfaltoase și rășinoase, compușii cu sulf, cu azot și cu oxigen.

Rafinarea fizico-chimică se aplică mai ales benzinelor și uleiurilor, pentru îndepărtarea produselor colorate sau a celor puțin stabile care ar putea colora aceste produse. La această metodă s-a renunțat, considerîndu-se că culoarea produselor petroliere nu condiționează calitatea lor.

Rafinarea prin solventare se aplică tuturor fracțiunilor petroliere și se bazează pe solubilitatea diferită în diferiți solvenți a constituenților fracțiunilor petroliere. (Metodele de lucru au fost descrise în capitolul *V*, pag. 123—124, unele aplicații au fost prezentate la fabricarea uleiurilor minerale, pag. 180—182, iar altele vor fi descrise în capitolul XIII).

g. Obținerea unor produse speciale

1) **Parafina.** Majoritatea țițeiurilor românești sînt parafinoase, conținînd pînă la 90% alcani.

Pînă prin anul 1950, parafina se obținea ca un subprodus al fabricării uleiurilor de uns (din petrolatum). Astăzi, parafina este atît de mult solicitată, încît se obține ca produs principal; se supun deparafinării, fracțiunile corespunzătoare, parafina extrasă se comercializează, iar fracțiunile deparafinate rămase sînt supuse cracării.

Parafina comercială din petrol este constituită din hidrocarburi cu C_{18}—C_{32}, cuprinzînd peste 90% *n*-alcani, 8% *i*-alcani și circa 1,2% ciclani.

Separarea parafinei din produsele petroliere se realizează prin cristalizare și cu ajutorul solvenților în filtre rotative.

Scanned with OKEN Scanner

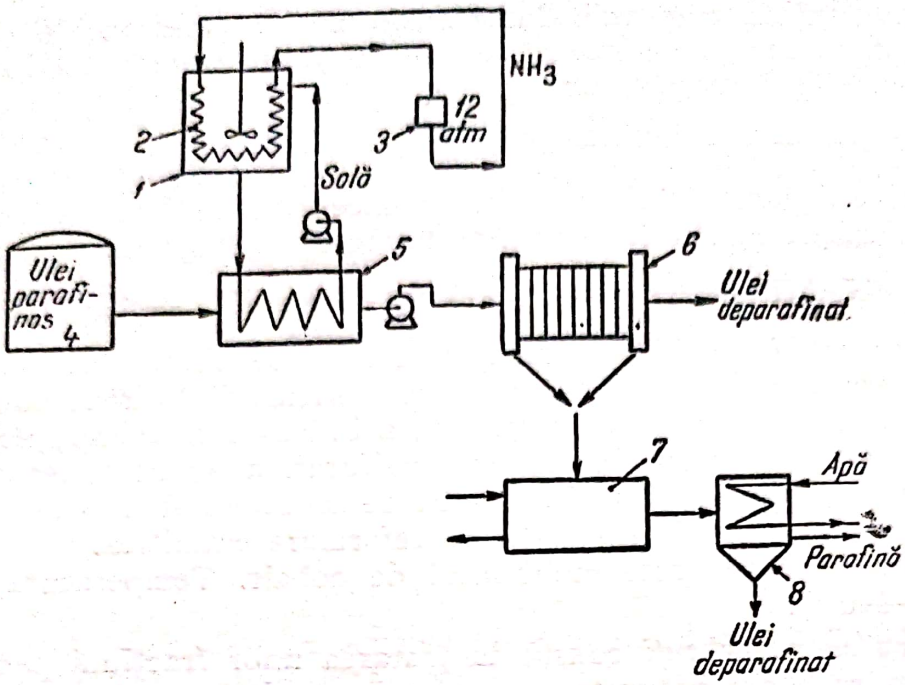


Fig. 150. Separarea parafinei prin cristalizare.

Pentru fabricarea parafinei prin cristalizare, figura 150, distilatul parafinos, rezultat la distilarea ţiţeiului parafinos, se răceşte cu ajutorul unor instalaţii frigorifice, care lucrează cu NH_3, C_3H_8 sau SO_2, cînd se separă cristale de parafină. Răcirea treptată şi uniformă se realizează folosind ca agent de transmitere a frigului o solă. Amoniacul lichid este lăsat să se evapore într-o serpentină *2*, aşezată într-un vas *1* prin care circulă sola, ce se omogenizează termic la —20°C cu ajutorul unui agitator. (Amoniacul este comprimat la 12 at cu ajutorul unui compresor *3* şi apoi lăsat să se destindă în serpentina *2*.) Răcirea uleiului parafinos ce vine de la un rezervor *4* se face într-un cristalizator *5*, continuu prin circularea solei în interiorul unor discuri; are loc cristalizarea parafinei. Amestecul de cristale şi ulei este trecut la un filtru-presă *6*, unde are loc separarea cristalelor *(gaci)* de partea lichidă. Pentru îndepărtarea uleiului şi parafinei moi din gaci, acesta este topit (în topitorul *7*) şi apoi răcit încet pentru formarea unor cristale mari de parafină. Produsul obţinut este trecut în soba de sudaţie *8*, construită dintr-un recipient de oţel prevăzut cu serpentină, prin care circulă apă la temperatura dorită. Dacă se încălzeşte încet, se separă mai întîi uleiurile, apoi parafinele cu temperatură de topire scăzută (sub 50° — numite moi) apoi se topeşte parafina tare cu temperatura de topire peste 50°. După sudaţie parafina se rafinează cu acid sulfuric, carbonat de sodiu şi pămînt decolorant (adsorbant).

Această metodă este utilizată în ţara noastră la rafinăria din Cîmpina, care produce o parafină de bună calitate.

Metoda cu solvenţi se bazează pe diferenţa de solubilitate în anumiţi solvenţi organici a parafinelor solide faţă de restul hidrocarburilor. Ca

solvenți se folosesc metil-etil-cetona, în amestec cu benzen și toluen, propanul lichid (la —40...—45°C), sau un amenstec de bioxid de sulf și benzen. (Metoda a fost amintită cu ocazia descrierii fabricării uleiurilor minerale fig. 146.)

Parafina este folosită la fabricarea cerurilor, lumînărilor, cerii de parchet, cremei de ghete, la impregnarea chibriturilor, la fabricarea hîrtiilor și a țesăturilor parafinate, ca material electroizolant, la căptușirea vaselor de acid fluorhidric, și pe scară mare la fabricarea acizilor grași pag. 340).

2) **Acizii naftenici.** Una sau mai multe grupări — COOH din acizii naftenici sînt legate direct sau prin intermediul unui lanț parafinic de un ciclu naftenic cu cinci sau șase atomi de carbon. Punctele lor de fierbere sînt foarte variate și din această cauză se găsesc în toate fracțiunile de țiței ; se extrag însă numai din white-spirit, petrol, motorine și uleiuri ușoare. Cantitățile cele mai mari de acizi naftenici se găsesc în fracțiunile provenite din țițeiuri asfaltoase.

Cînd se urmărește separarea acizilor naftenici, fracțiunile respective sînt tratate sub agitare cu o soluție de hidroxid de sodiu 2% înainte de a fi rafinate cu acid sulfuric. Rezultă o soluție de naftenați de sodiu, care, fiind mai grea decît produsul petrolier, decantează și poate fi separată și depozitată. Leșia naftenică este prelucrată după un procedeu industrial pus la punct în țara noastră de către profesorul dr. V. R o b u și colaboratorii săi. După acest procedeu, numit „vaporizare în echilibru", leșia brută, care mai conține 9—10% uleiuri (nesaponificabile), este supusă unei antrenări cu abur într-un cuptor tubular la 350°. În aceste condiții nesaponificabilele sînt antrenate de abur, iar naftenații de sodiu se depun într-un vas de separare.

Naftenații de sodiu, care mai conțin 1—3% nesaponificabile, sînt dizolvați în apă, iar soluția obținută se tratează cu acid sulfuric. Se separă un strat superior, uleios de acizi naftenici, care după uscare sînt distilați la vacuum. Fracțiunile de acizi naftenici puri rezultate au o culoare galben-pai și miros foarte slab.

Acizii naftenici puri sînt utilizați la fabricarea săpunurilor de bună calitate, fără miros, cu o bună putere de spălare.

Sărurile de cobalt, mangan și cupru ale acizilor naftenici sînt folosite drept catalizatori și ca sicativi pentru vopsele.

O bună parte din producția de acizi naftenici este exportată.

3) **Asfaltul și bitumul.** Asfaltul este un material amorf de proveniență naturală sau fabricat artificial, de consistență variabilă (moale pînă la tare), constituit din substanțe minerale granulare, hidrocarburi cu masă moleculară mare și compuși organici ai sulfului, azotului și oxigenului. Partea organică se numește *bitum* și are rolul de a lega între ele granulele minerale ale materialului.

Asfalturile naturale sînt constituite din roci, cum sînt calcarele, nisipurile, gresiile și argilele impregnate cu bitum. Bitumul din asfalturile naturale are culoarea închisă, este fuzibil, solubil în sulfură de carbon și de obicei nevolatil.

Scanned with OKEN Scanner

În țara noastră se găsesc asfalturi nisipoase cu un conținut de 12—20% bitum la Derna și Tătăruș și asfalturi argiloase cu un conținut de 15—25% bitum la Matița.

Bitumul se obține în mică măsură din zăcămintele naturale, dar se obține în cantități mari pe cale artificială. În țara noastră, bitumul artificial se obține mai ales prin oxidarea reziduului (asfaltos) provenit de la distilarea în vid a păcurii asfaltoase și din reziduurile rezultate la dezasfaltarea cu propan lichid. Oxidarea se realizează prin introducerea de aer (la 0,6—0,7 at) și abur (la 180 °C) în reziduul încălzit la 250 °C. Rolul aerului este de a oxida și poate de a iniția reacțiile de polimerizare, iar al aburului de a împiedica o oxidare violentă cu producere de explozie.

Asfalturile artificiale se obțin prin amestecarea unui material mineral inert cu bitum.

Asfalturile se întrebuințează la executarea straturilor izolante în construcții și a îmbrăcămintelor rutiere.

Bitumul se întrebuințează ca liant la fabricarea asfalturilor, ca material izolant în construcții, la fabricarea diferitelor lacuri, ca izolant în electrotehnică, la fabricarea cartonului asfaltat, la brichetarea prafului de cărbuni.

5. CARACTERISTICILE PRINCIPALELOR PRODUSE PETROLIERE

Produsele petroliere sînt folosite îndeosebi ca sursă de energie, sub formă de combustibili pentru motoare, focare industriale, uz casnic, ca solvenți, lubrifianți, izolatori electrici și hidrofugi, lianți etc. Unele fracțiuni petroliere sînt utilizate ca materii prime în industria petrochimică la fabricarea produșilor macromoleculari, detergenților, solvenților, antidăunătorilor pentru agricultură, a coloranților, medicamentelor etc.

În cele ce urmează se vor prezenta numai caracteristicile principalelor produse petroliere.

1) **Benzinele.** În funcție de utilizarea lor, benzinele au următoarele intervale de distilare:

benzine auto	55—200 °C
benzine de avion	40—180 °C
benzine de extracție	65—120 °C
benzine grele	125—200 °C

După proveniență se deosebesc: benzine de distilare primară, de cracare termică și catalitică și de reformare.

Compoziția benzinelor depinde de materia primă din care provin și de procedeul de obținere. Astfel, benzina de distilare primară este constituită din hidrocarburi parafinice, naftenice și aromatice, în timp ce, celelalte benzine conțin și hidrocarburi nesaturate; acestea din urmă se găsesc în proporție mai mică în benzinele rezultate din procese catalitice. Hidrocarburile nesaturate se oxidează în timpul depozitării și produc gume care

Scanned with OKEN Scanner

se depun în sistemul de alimentare și în camera de ardere a motorului, împiedicînd buna lui funcționare.

Caracteristicile cele mai importante ale benzinelor folosite drept combustibil pentru motoare sînt: curba de distilare, tensiunea de vapori și comportarea la ardere în motor.

Curba de distilare se determină cu un aparat standard (E n g l e r) asupra unei cantități de 100 cm³ de benzină. Se măsoară temperatura inițială și finală de fierbere, temperatura pentru fiecare 10 cm³ de distilat obținut, cu o viteză de 4—5 cm³/min. Pentru a se putea prevedea ușurința cu care pornește motorul, durata de încălzire, pierderile prin diluarea uleiurilor din carter și tendința de formare a „dopurilor de gaze" în conductele de alimentare a motorului, interesează temperatura la care distilă 10, 50 și 90% din benzină, precum și temperatura finală de fierbere.

Benzinele de iarnă, destinate a fi utilizate la temperaturi sub 15 °C, trebuie să distile în proporție de 90% pînă la 150—170 °C, iar cele de vară destinate a fi utilizate la temperaturi peste 15 °C trebuie să distile în proporție de 90% pînă la 195—205 °C.

Tensiunea de vapori este determinată într-un aparat special (bomba R e i d), în care raportul dintre volumul benzinei lichide și volumul spațiului de aer de deasupra este de 1 : 4. Determinarea se execută la 37,8 °C (100 °F), iar rezultatele se exprimă în mm Hg.

Cunoașterea tensiunii de vapori a benzinei este necesară pentru măsurile de siguranță la transport și la depozitare pentru buna alimentare a motoarelor. O benzină prea volatilă produce dopuri de gaz, care pot provoca oprirea motorului sau pot împiedica pornirea lui, iar una prea puțin volatilă nu permite pornirea motorului în timpul iernii.

Comportarea la ardere în motor se exprimă prin *cifra octanică*. Experiența a arătat că randamentul motoarelor crește cu creșterea compresiei (raportului dintre volumul maxim și cel minim determinat deasupra pistonului în cilindru). Raportul de compresie este limitat însă (la 5 pînă la 11) de faptul că prin compresie amestecul carburant se încălzește și se poate autoaprinde înainte ca pistonul (la timpul II) să ajungă pînă la capăt, provocînd detonații, urmate de „ciocăniri" în piston; acestea scad randamentul și uzează motorul.

S-a constatat experimental că pentru motoarele cu compresie mică (raport de compresie 5 : 1) se pot folosi benzine de distilare primară cu un conținut redus de izoparafine, în timp ce pentru motoarele cu compresie mare (>6 : 1) sînt necesare benzine bogate în izoparafine și sărace în parafine.

Comportarea diferitelor benzine în ceea ce privește detonanța se exprimă prin cifra octanică, care poate avea valori de la 0 la 100. Pentru determinarea comportării diferitelor benzine s-au luat ca hidrocarburi de referință izooctanul (2, 2, 4-trimetilpentan) cu cifra octanică 100 și *n*-heptanul cu cifra octanică 0. O benzină cu cifra octanică 70 se comportă ca un amestec de 70% izooctan și 30% *n*-heptan.

Scanned with OKEN Scanner

Antidetonanța, respectiv cifra octanică, crește la motoarele cu aprindere prin scînteie în ordinea :

parafine < naftene < izoparafine < aromate.

Cifra octanică se determină experimental cu motoare speciale cu raport de compresie reglabil, numite C.F.R. (Coordinating Fuel Research).

La unele benzine, cifra octanică este mărită prin adăugare pînă la 1,2 g tetraetil-plumb ($Pb(C_2H_5)_4$) la litrul de benzină. Procedeul se numește „etilare", iar benzina rezultată „benzină etilată".

Prin ridicarea cifrei octanice de la 69 la 92, puterea motorului crește cu 40%, iar consumul de benzină scade cu 15%.

2) **White-spiritul** este o benzină grea, cu intervalul de distilare 165—200 °C și cu densitatea cuprinsă între 0,795 și 0,810. Se utilizează ca solvent pentru insecticide, lacuri și vopsele.

3) **Petrolul** are diferite utilizări, care depind de intervalul de distilare.

Petrolul lampant, cu interval de distilare 200—300 °C, folosit pentru ars în lămpi nu trebuie să conțină hidrocarburi aromatice (care ard cu mult fum) și nu trebuie să aibă un punct de inflamabilitate sub 40 °C pentru a se evita incendiile.

Petrolul destinat motoarelor, pentru înlesnirea autoaprinderii trebuie să conțină componenți cu temperatura de fierbere sub 170 °C.

Petrolul destinat turboreactoarelor are intervalul de distilare 150—280 °C. El trebuie să conțină maximum 25% hidrocarburi aromatice și să aibă temperatura de începere a congelării de —60 °C.

4) **Motorina** are intervalul de distilare între aproximativ 300 și 370 °C.

După temperatura de congelare se deosebesc *motorine parafinoase*, care conțin hidrocarburi parafinice liniare ce au temperaturi de congelare mai înalte, și *motorine neparafinoase*, care conțin hidrocarburi mixte, cu structuri parafinice și aromatice ce au puncte de congelare mai scăzute.

Motorinele sînt folosite drept combustibili pentru motoarele cu aprindere prin compresie sau în injectoarele unor cuptoare, ca lubrifianți pentru mașinile frigorifice.

Capacitatea de autoaprindere a amestecului motorină-aer în motoare Diesel este condiționată de natura motorinei. Motorinele bogate în hidrocarburi aromatice și hidrocarburi cu catene laterale scurte se autoaprind la temperaturi mai ridicate, în timp ce motorinele cu conținut ridicat de parafine se autoaprind la temperaturi mai scăzute, la injectarea lor în cilindru peste aerul încălzit.

În funcție de comportarea lor în motoarele Diesel, clasele de hidrocarburi se așază în ordine inversă celei corespunzătoare comportării motoarelor cu aprindere prin scîntei.

aromate < izoparafine < naftene < parafine.

Comportarea motorinelor în motoarele Diesel este exprimată prin *cifra cetanică* sau prin indicele Diesel. Pentru exprimarea cifrei cetanice s-au luat ca hidrocarburi de referință cetanul (hexadecanul $C_{16}H_{34}$), căruia i s-a

atribuit cifra cetanică 100, și α-metilnaftalina ($C_{10}H_7-CH_3$), căruia i s-a atribuit cifra cetanică 0. Un combustibil are cifra cetanică, de exemplu, 55, dacă în condițiile de lucru standardizate (în motoare cu compresie variabilă) prezintă același decalaj de aprindere față de injecție, cu un amestec constituit din 55% (în volum) cetan și 45% α-metilnaftalină (în volum).

Cifra cetanică a combustibililor Diesel obișnuiți variază între aproximativ 35 și 55; combustibilii cu cifra cetanică între 35 și 40 sînt folosiți în motoarele cu turație joasă; cei cu cifra cetanică între 40 și 45 în motoarele cu turație medie, iar cei cu cifra cetanică mai mare de 45 la motoarele cu turație înaltă.

Fiind mai ușor de determinat, s-a introdus pe scară mare pentru aprecierea calității motorinelor „indicele Diesel (I.D). Acesta este numeric egal cu produsul dintre punctul de anilină[1] al combustibilului exprimat în °F (grade Fahrenheit) și densitatea lui, exprimată în grade A.P.I., împărțit la 100. Transformînd °F în °C și gradele A.P.I. în densitate relativă, indicele Diesel se poate afla din expresia:

$$I.D. = 2{,}367\ (t + 17{,}8)\left(\frac{1{,}076}{d + 0{,}004} - 1\right),$$

în care:

t este punctul de anilină în °C;
d — densitatea $d_4^{20°}$.

5) **Păcura** este reziduul rezultat la distilarea atmosferică a țițeiului sau la distilarea destructivă a reziduurilor de distilare. Se fabrică șase tipuri de păcură, care se diferențiază în primul rînd prin viscozitate și temperatura de congelare. Notarea acestor tipuri se face sub formă de fracție, avînd la numărător viscozitatea maximă la 50°C, în °E, iar la numitor temperatura de congelare maximă admisă în °C. Cele șase tipuri de păcură standardizate sînt: 15/10; 25/10; 25/20; 25/42; 30/25; 30/30.

Păcura se utilizează drept combustibil fie singură, fie în amestec cu reziduuri de cracare și cu diferite motorine. Conținutul de sulf al acestor păcuri este de maximum 1%, cel de cenușă de maxim 0,3%, iar puterea lor calorifică este de 9 400—9 500 kcal/kg.

Păcurile de distilare primară, după caracteristicile lor, constituie și materii prime în instalațiile de fabricare a uleiurilor minerale sau în instalațiile de cracare termică.

6) **Uleiurile lubrifiante** obținute prin fracționarea păcurii (pag. 180), interpuse între suprafețele de contact a două piese în mișcare relativă, formează un film între suprafața pieselor care asigură o frecare fluidă, cu consum redus de energie. Se evită astfel frecarea uscată, care duce la creșterea temperaturii și degradarea suprafețelor respective.

[1] Punctul de anilină este temperatura cea mai joasă, la care volume egale de anilină proaspăt distilată și dintr-o hidrocarbură sau fracțiune de țiței formează o singură fază omogenă.

Scanned with OKEN Scanner

Uleiul lubrifiant asigură o ungere cu atît mai bună, cu cît aderența lui la suprafețele în frecare este mai mare. Aderența depinde de tensiunea interfacială dintre lubrifiant și suprafața respectivă, precum și de structura moleculară a lubrifiantului; ea se datorește afinității unora dintre grupările conținute în molecula lubrifiantului pentru atomii materialului suprafeței respective.

Uleiurile lubrifiante se caracterizează prin:

— *onctuozitate*, care este proprietatea de a da filme rezistente la compresiune și care se îmbunătățește prin adaos de uleiuri vegetale sau uleiuri clorurate;

— *viscozitate*, care trebuie să fie suficient de mare, pentru ca lubrifiantul să reziste la presiunea dintre suprafețele pieselor în mișcare, fără să depășească limita care ar face ca frecarea în interiorul lubrifiantului să devină prea mare, micșorînd eficacitatea ungerii. Viscozitatea poate fi mărită prin adăugarea de polimeri, ca, de exemplu, ai eterului vinil-butilic normal sau ai izobutenei etc.;

— *punct de inflamabilitate*, care reprezintă temperatura cea mai joasă, la care vaporii uleiului se aprind în aer și care este recomandabil să fie cît mai înalt;

— *stabilitate la oxidare*, care se poate mări prin adăugarea unor aditivi antioxidanți, ce fac parte din cele mai variate clase de combinații organice, ca: amine, sulfuri de fenoli simpli sau alchilați, tricrezil-fosfați, alchil-fosfine etc.;

— *comportare la căldură;* uleiurile trebuie să aibă punctul de solidificare cît mai scăzut și temperatura de evaporare cît mai ridicată. Temperatura de congelare se poate coborî prin adăugare de aditivi anticongelanți (depresanți), cum sînt alchilnaftalinele cu catene mari, obținute prin alchilarea naftalinei cu parafină clorurată.

În tabela 11 sînt trecute principalele caracteristici ale unor lubrifianți uzuali.

C. GAZELE NATURALE

Gazul natural, care în zăcămintele din Transilvania conține circa 99% metan, este denumit în țara noastră *gaz metan*. Acesta nu conține alte hidrocarburi. De exemplu, gazul metan de la Sărmășel are compoziția: CH_4...99,18%; N_2 ... 0,60%; O_2 ... 0,15% și CO_2 ... 0,07%.

Gazele naturale se găsesc în zăcăminte independente sub formă de domuri (fig. 151), acumulate în strate de nisip *1*, între strate de argile sau marne impermeabile *2*, la adîncimi ce depășesc 2 000 m. Zăcămintele sînt încon-

Tabela 11

Caracteristicile tehnice ale unor lubrifianți

Denumirea produsului	Densitatea la 20°C	Viscozitatea la 50°C, °E	Temperatura de congelare °C	Utilizările
Uleiuri minerale rafinate grupa 100	0,950 medie	2—5,5	—15 până la —25	Mașini agricole, angrenaje, lagăre, mecanisme și motoare cu sarcini mici și viteze mari.
Uleiuri minerale rafinate grupa 100	0,950 medie	5,5—1,25	0—20	Mașini cu sarcini reduse și transmisii, motoare auto, osii de vagoane etc.
Uleiuri rafinate grupa 100	0,950	14—25	0— 7	Lagărele mașinilor grele, mori de ciment, laminoare etc.
Uleiuri rafinate grupa 300	0,950	1,5—22	5—20	Fusuri de mașini textile, angrenaje la unelte de precizie, motoare auto, dinamuri, lagăre cu presiuni mari, compresoare etc.
Uleiuri rafinate grupa 400	0,950	32—25	3—20	Motoare auto, tractoare, compresoare, motoare Diesel etc.
Ulei pentru transformatoare și întrerupătoare electrice	0,900 —0,910	1,8	—20 până la —35	Rigiditate dielectrică = 125 — — —150 kV/cm; mediu izolant și de răcire.
Ulei cilindru distilat la 250 și 270°C	0,950 medie	3—7 la 100°C	5—10	Ungerea cilindrilor mașinilor care lucrează cu abur umed, angrenaje cu roți dințate etc., alte mașini cu sarcini mari.
Ulei de vaselină tehnic	—	1,5—2,5	6—20	Mașini de cusut, tricotat, brodat și alte mecanisme care lucrează cu viteze mari și sarcini mici.

Scanned with OKEN Scanner

jurate de apă sărată *3*, asemănător cu zăcămintele de ţiţei.

Metanul, denumit de V o l t a (1770), descoperitorul său, „gazul bălţilor", se formează prin acţiunea unor bacterii anaerobe asupra resturilor animale şi vegetale, în fundul lacurilor. Procesul de fermentare este folosit astăzi în condiţii controlate pentru denocivizarea apelor reziduale ale marilor oraşe şi pentru producerea de gaz metan care este captat şi valorificat.

Cercetarea acestui proces biochimic a dus la concluzia că metanul se poate forma şi prin reducerea bioxidului de carbon:

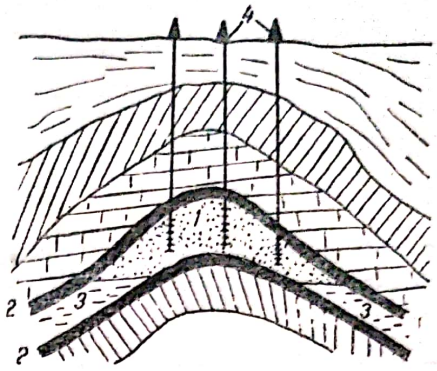


Fig. 151. Secţiune într-un zăcămînt de gaz natural.

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

Unele bacterii folosesc hidrogen molecular, iar altele iau hidrogenul din substanţele ce suferă fermentaţie (zaharuri, proteine).

a. Extracţia şi transportul gazelor naturale

Un zăcămînt prezintă importanţă industrială cînd capacitatea de înmagazinare a rocii magazin (porozitatea), saturaţia iniţială în gaze şi capacitatea mediului poros de a permite gazelor să curgă spre gaura de sondă sînt suficient de mari.

De asemenea, este necesar ca zăcămîntul de gaze să poată fi deschis prin sonde *4*, care să fie săpate, puse în producţie şi exploatate la nivelul actual al tehnicii forajului şi extracţiei.

Forajul se execută prin metode similare cu cele descrise pentru ţiţei. Găurile de sondă sînt tubate cu o coloană de exploatare, care menţine intacţi pereţii găurii de sondă pînă în dreptul stratului productiv. Extracţia are loc prin sifonare, cu ajutorul unei conducte tubulare montată în interiorul coloanei de exploatare. O sondă productivă este prevăzută cu o instalaţie de suprafaţă, compusă din următoarele elemente: capul de erupţie, format dintr-un sistem de ventile care permit trecerea gazului din coloana de exploatare pe conducta directă sau ocolitor; caloriferul pentru încălzirea gazului, la o temperatură convenabilă transportului[1]; duză reglabilă pentru reglarea debitului; un separator pentru reţinerea impurităţilor; contorul şi unul sau două manometre pentru controlul debitului şi condiţiilor de exploatare.

[1] La locurile de strangulare a conductelor (ventile, mufe), unde se produce detenta, există pericolul formării unor hidraţi cristalini ($CH_4 \cdot 6H_2O$) care pot înfunda conductele. Formarea acestora se evită prin menţinerea în locurile respective a unei temperaturi deasupra limitei de stabilitate a hidraţilor şi prin uscarea gazului (cu clorură de calciu sau etilenglicol).

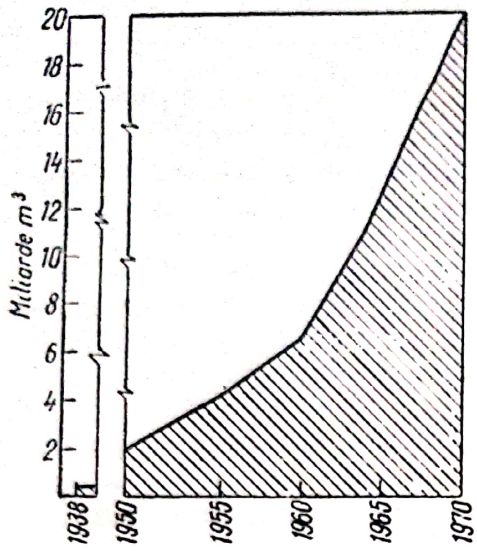


Fig. 152. Dinamica extracției de gaz metan.

Sondele sînt racordate la conducte colectoare pe categorii de presiune apropiate.

În funcție de presiunea lor, zăcămintele de gaze naturale se împart în zăcăminte de presiune: înaltă (200 at); medie (20—200 at); joasă (4—20 at).

Gazele din zăcămintele de presiune înaltă se transportă economic pe conducte sub presiunea proprie, la disanțe de sute de kilometri. Conductele sînt construite din țevi de oțel sudate longitudinal sau în spirală, care se îmbină cap la cap prin sudură electrică. Asemenea conducte permit realizarea transportului gazelor la presiuni pînă la 55 at. Conductele magistrale se termină la fiecare centru de consum cu cîte o stație de reglare a presiunii și de măsurare a cantităților de gaze livrate întreprinderilor distribuitoare.

Rețeaua de gaze naturale din țara noastră a fost mult mărită (de la 417 km cît era în 1944 pînă la peste 3 500 km), pentru a face față consumului cerut de dezvoltarea economiei naționale.

Gazele din zăcămintele de presiune medie sau joasă se folosesc în imediata apropiere a sursei, în industria chimică în special pentru producerea negrului de fum și drept combustibil în termocentrale. (Metanul are o putere calorifică de 9 520 kcal/Nm³.) Circa 70% din energia termoelectrică produsă în țara noastră se obține prin arderea gazelor naturale.

Țara noastră este una dintre cele mai bogate din lume în privința zăcămintelor de gaze naturale și se situează pe locul al patrulea (după S.U.A., U.R.S.S. și Canada) în ceea ce privește producția de gaz metan. Creșterea considerabilă a producției de gaz metan, de la 300 755 000 m³ cît a fost în 1938 pînă la 19 970 800 000 m³ în 1970 (fig. 152), a fost cerută de dezvoltarea industriei chimice și a bazei energeticii. Pe lîngă metan, în 1970 s-au extras și 5 059 500 000 m³ gaze de sondă. Producția de gaz natural va crește și în continuare, mai ales pentru a asigura materia primă marilor complexe petrochimice și uzinelor producătoare de îngrășăminte cu azot.

D. PREVENIREA INCENDIILOR ÎN INDUSTRIA PETROLIERĂ

Țițeiul, fracțiunile petroliere și produsele petrochimice sînt inflamabile sau combustibile. Pericolul de incendiu depinde în mare măsură de proprietățile fizico-chimice ale produselor. *Vaporii acestor produse formează cu aerul amestecuri explozive și inflamabile la o anumită temperatură.*

După *temperatura de inflamabilitate*, produsele petroliere se împart în mai multe categorii care indică gradul de pericol la incendii (tabela 12).

Tabela 12

Clasificarea unor produse petroliere după temperatura de inflamabilitate

Categoria	Temperatura de inflamabilitate °C	Produsul
I uşor inflamabile	sub 28	Benzină, gazolină, ţiţei benzinos.
II inflamabile	de la 28 la 45	Petrol lampant, combustibili speciali, gaze lichefiate.
III combustibile	de la 45 la 120	Motorină, ţiţei brut, păcură.
IV greu combustibile	peste 120	Lubrifianţi, unsori minerale, bitum.

În tabela 13 sînt trecute *temperaturile de autoinflamare** ale unor produse petroliere.

Tabela 13

Clasificarea unor produse petroliere şi petrochimice după temperatura de autoinflamare

Produsul	Temperatura de autoinflamare, °C
Motorine	300—350
Petrol lampant	380—425
Benzine	510—530
Hexan	560
Benzen	581
Toluen	554

Urmărind cele două tabele se constată că temperatura de inflamabilitate creşte cu creşterea masei moleculare a produsului de la benzine la uleiuri pe cînd temperatura de autoinflamare scade de la produsele uşoare la cele grele. Produsele grele autoinflamîndu-se în contact cu aerul sînt foarte periculoase la incendii.

* Prin *autoinflamare* se înţelege aprinderea vaporilor unui lichid combustibil, fără ca aceştia să vină în contact cu o sursă de aprindere (foc deschis, corp incandescent, scînteie, etc.), fiind suficientă numai prezenţa aerului. *Autoaprinderea* se produce în urma unei autoîncălziri datorită unor procese chimice sau biologice petrecute în masa substanţei (ex. fosfor alb, cărbunele proaspăt de lemn, praful de aluminiu etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Pericolul de incendiu este strîns legat de volatilitatea produsului respectiv (în timpul depozitării). De exemplu benzinele formează amestecuri inflamabile, de vapori și aer, iarna dar nu formează vara cînd, datorită volatilității mari a benzinei, amestecul este bogat în vapori de benzine (deasupra limitei superioare de explozie); petrolul lampant și motorinele se aprind mai ușor vara.

Greutatea specifică mare a vaporilor produselor petroliere (în comparație cu aerul) mărește pericolul de incendiu întrucît vaporii se acumulează în părțile inferioare ale clădirilor, în canalele de conducte și în căminele de canalizare fără a se putea îndepărta prin ventilație naturală.

Produsele petroliere fiind dielectrice la transportul prin conducte și la trecerea printr-un strat de aer, ca urmare a frecării lor, se încarcă cu electricitate statică (se electrizează) la sarcini ce pot atinge 20 000—75 000 V; pentru aprinderea lichidelor ușor inflamabile este suficientă o scînteie la un potențial de 500 V.

În instalațiile de prelucrare a țițeiului sînt acumulate cantități mari de produse ușor inflamabile la temperatura lor de fierbere, ceea ce constituie un pericol deosebit de incendiu. Într-o singură coloană de distilare pot exista pînă la 15 t produse petroliere, în cuptorul tubular pînă la 10 t, iar în toate aparatele unei instalații de distilare primară 60—80 t produse.

Temperaturile de regim (de ex. la distilarea primară a țițeiului 280—320 °C, la cracare 400—520 °C) depășesc mult temperatura de aprindere a produselor petroliere.

Presiunile ridicate, (15—20 at la cracare, 30—50 at la reformare) favorizează producerea unor neetanșeități, prin care se scurg lichidele combustibile sau inflamabile sau ies vaporii în atmosferă.

La instalațiile ce funcționează sub vid (distilare secundară) poate pătrunde aer prin neetanșeități ceea ce duce la formarea de amestecuri explozive

Sursele principale de provocare a incendiilor în instalațiile petroliere sînt: *focul deschis* (existent permanent în cuptoarele de încălzire), *scînteile, electricitatea statică* și *atmosferică.*

Instalațiile de prelucrare a țițeiului sînt prevăzute cu aparate și construcții asemănătoare: cuptoare tubulare, coloane de fracționare, schimbătoare de căldură, stații de pompe, rezervoare și conducte de produse petroliere.

Cuptoarele tubulare. În serpentinele cuptoarelor produsul petrolier găsindu-se la temperaturi ridicate și uneori la presiuni mari, orice scurgere de produs în interiorul cuptorului provoacă o aprindere intensă ce poate duce la deformarea țevilor și chiar la deteriorarea construcției cuptorului.

Scurgerile de produs petrolier se datoresc deteriorării țevilor în urma coroziunii lor (provocată mai ales de compuși cu sulf și clor prezenți în produsul petrolier).

Stingerea incendiilor la cuptoarele tubulare se face cu abur, fiecare cuptor fiind prevăzut cu o instalație fixă de stingere cu abur. Pentru a ușura evacuarea produsului din țevi se utilizează un sistem de conducte cu abur legate la conducta de alimentare și evacuare a produsului.

Coloana de fracționare. În coloanele de fracționare se găsesc vapori în echilibru cu produsul lichid încălzit la temperatura de fierbere. Apariția neetanșeității, datorită coroziunii, provoacă la coloanele care lucrează sub presiune, ieșirea vaporilor sau lichidului iar la coloanele ce lucrează sub vid pătrunderea aerului în coloană.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru protejarea coloanelor împotriva incendiilor acestea sînt prevăzute cu instalaţii fixe de stingere a incendiilor. Pe toată înălţimea coloanei se prevăd conducte verticale de abur cu racorduri pentru furtunuri.

La oprirea coloanei pentru reparaţii, după spălarea cu apă fierbinte, se suflă cu abur pentru îndepărtarea totală a urmelor de produs.

Schimbătoarele de căldură. Incendiile la aceste aparate se datoresc neetanşeităţilor, care apar mai ales la locurile de îmbinare. Stingerea incendiilor se realizează cu instalaţii fixe de abur, avînd ventilul de acţionare la distanţă de circa 5 m.

Casele de pompe. În caz de defecţiuni datorită uzurii garniturilor de etanşare (mai ales la pompele calde care alimentează cuptorul) se pot produce scurgeri de produse petroliere, adeseori la temperaturi ridicate, care se aprind imediat. De aceea casele de pompe sînt înzestrate cu mijloace fixe de stingere a incendiilor cu abur, constituite din sisteme inelare de ţevi perforate.

Conductele tehnologice. La conductele tehnologice pot apărea neetanşeităţi sau spargeri, datorită coroziunii, creşterii bruşte a presiunii, a şocurilor hidraulice sau a unor vibraţii nepermise.

Sursa de aprindere este focul deschis în timpul lucrărilor de reparaţii.

Pentru a evita neetanşeităţile, conductele ce transportă produse la temperaturi peste 250°C se îmbină numai prin sudură iar pentru eliminarea vibraţiilor se fixează pe suporţi. Lucrările de reparaţii se execută numai după purjarea conductelor cu abur.

Atmosfera din rafinării este de multe ori explozivă, limita inferioară de explozie în cazul amestecului de vapori de benzină şi aer fiind în jurul lui 1,5% ; de aceea se iau următoarele măsuri pentru evitarea producerii de scîntei : personalul să nu poarte bocanci cu ţinte, ciocanele folosite la reparaţii să fie de bronz şi se vor evita scurtcircuitele electrice.

Probleme deosebite de pază contra incendiilor (p.c.i) pun exploatarea, transportul şi folosirea metanului.

Metanul formează cu aerul în spaţii închise, amestecuri explozive între limitele 5—15%. Viteza medie de explozie a metanului este de circa 2300 mt/s. Avînd densitate mai mică decît aerul (0,55), în caz de scăpări, metanul este antrenat pe coş datorită tirajului. De asemenea în încăperile în care s-a adunat el poate fi îndepărtat prin deschiderea uşilor şi ferestrelor.

Folosirea unei reţele de conducte cu metan la presiune scăzută reduce la minimum scăpările de gaz şi posibilităţile de incendiu sau explozie, dar o reţea de presiune joasă are dezavantajul că produce variaţii mari de presiune la consumatori, în funcţie de consumul de gaz din reţea. Dacă presiunea gazului scade sub normal, flacăra se stinge iar robinetul rămînînd deschis, la creşterea ulterioară a presiunii, gazul iese nears în spaţiul focarului. De aceea se folosesc astăzi reţele de presiune medie (2—6 at) sau redusă (0,5—2 at) cu reducerea presiunii cu ajutorul regulatoarelor la fiecare consumator pînă la cea de utilizare (50mm/H_2O).

Înlăturarea pericolelor de incendii implică descoperirea şi eliminarea din timp a tuturor cauzelor de incediu precum şi respectarea cu stricteţe a regulilor şi măsurilor de prevenire. Realizarea acestor cerinţe asigură desfăşurarea în întreprinderi a unei activităţi normale şi continue şi contribuie la întărirea economiei naţionale din ţara noastră evitîndu-se pagube materiale sau pierderi de vieţi omeneşti.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VIII

INDUSTRIA PRODUSELOR ANORGANICE CU AZOT

Materia primă pentru obținerea azotului, necesar industriei, este aerul (în care azotul se găsește în proporție de 75,5% în greutate). Din aer azotul se poate obține prin mijloace fizice sau chimice, și anume:

— prin distilarea fracționată a aerului lichid, cînd se separă pe lîngă azot și oxigen, neon, argon și heliu;

— prin arderea hidrocarburilor, cocsului sau hidrogenului în spații limitate de aer; se consumă oxigenul și rămîne azotul.

Principala utilizare a azotului este în procesul de sinteză a amoniacului.

1. FABRICAREA AMONIACULUI

Amoniacul se găsește în cantități mici în stare liberă (0,01%), în atmosfera orașelor industriale, sau sub formă de săruri de amoniu (NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3), rezultînd din procesele fermentative ale materiilor organice, din gazele emanate de vulcani sau din apele de canal.

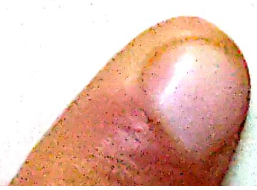
Industrial, amoniacul se poate obține pe două căi:

— din apele amoniacale, rezultate la cocsificarea cărbunilor, prin tratare cu lapte de var;

— prin sinteză directă din elemente.

Cantitatea de amoniac rezultată din apele amoniacale este relativ mică și nu poate asigura cerințele mari de amoniac pentru fabricarea acidului azotic, azotatului de amoniu, ureei etc. De aceea, în urma cercetărilor începute la începutul acestui secol (de către H a b e r, L e C h â t e l i e r, B o s c h) privind condițiile optime de temperatură, presiune și catalizatori ale procesului reversibil de sinteză a amoniacului, s-a trecut la fabricarea sa aproape numai pe cale de sinteză.

Aplicarea acestui procedeu, la început, a fost dificilă, datorită mai ales presiunilor de lucru înalte, dar investițiile mari pentru obținerea de explozivi au determinat instalarea, în Germania la Oppau, în 1913, a primei fabrici de amoniac sintetic.



Scanned with OKEN Scanner

Procesul tehnologic de fabricare a amoniacului sintetic cuprinde două faze importante:
— obţinerea materiei prime (amestecul de azot şi hidrogen);
— sinteza amoniacului.

a. Obţinerea materiilor prime

Azotul se poate obţine prin fracţionarea aerului lichid sau prin arderea unui combustibil în spaţii limitate de aer.

Separarea azotului şi oxigenului din aer (v. compoziţia aerului în tabela 14) se realizează în urma lichefierii aerului, prin comprimare şi destindere laminară (detentă), în coloane de fracţionare).

Tabela 14

Compoziţia aerului atmosferic

Componentul	Temperatura de fierbere °C	Presiunea critică at	% în volume
Azot	—195,87	33,6	78,03
Oxigen	—182,97	49,7	20,09
Argon	—185,86	48,0	0,94
Bioxid de carbon	— 78,43	75,0	0,031
Neon	—246,09	26,8	1/65 000
Heliu	—268,92	2,26	1/200 000
Kripton	—153,23	—	1/1 000 000
Xenon	—108,06	—	1/11 000 000

Realizarea unui frig înaintat, necesar lichefierii componenţilor aerului, se bazează pe proprietatea gazelor reale de a se răci la destindere, fără efectuarea unui lucru mecanic în exterior şi fără schimb de căldură cu mediul ambiant (Efect J o u l e - T h o m s o n). În aceste condiţii se consumă lucru mecanic pentru învingerea forţelor de atracţie dintre molecule, care are ca efect coborîrea temperaturii gazului.

Într-o instalaţie de fracţionare a aerului au loc următoarele procese: comprimarea aerului cu ajutorul compresoarelor şi răcirea lui în schimbătoare de căldură cu ajutorul produselor reci, de fracţionare; destinderea (detenta) aerului rece, care are ca efect lichefierea şi fracţionarea aerului lichid în coloane de rectificare.

Pentru fracţionarea aerului lichid se folosesc aparate de rectificare dublă cu două coloane (fig. 153) (una inferioară *1* şi alta superioară *2*). Aerul comprimat intră în serpentina *3*, aşezată în blaza *4* a coloanei *1*. Căldura dezvoltată la lichefierea aerului în serpentina *3* face să se degaje vapori de azot, care întîlnesc în contracurent (pe talerele coloanei *1*) aer lichid îmbogăţit în oxigen. Din serpentina *3*, aerul se destinde laminar în ventilul

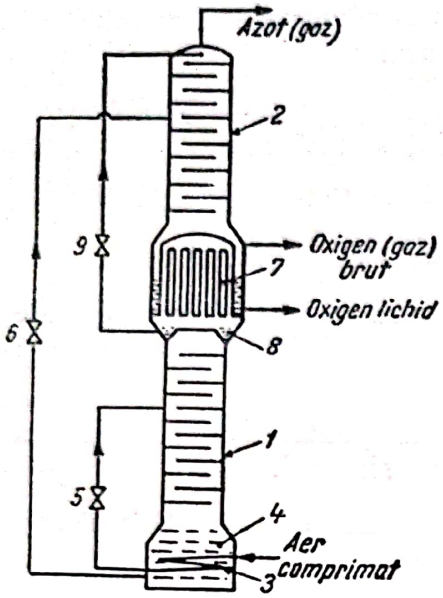


Fig. 153. Coloană de rectificare dublă a aerului lichid.

5 (pînă la 5—6 at) şi intră în coloana *1*, în care se face o primă fracţionare. La baza coloanei *1* se adună un amestec lichid, care conţine 60—45% azot şi 40—55% oxigen. Acesta este trecut prin ventilul de destindere *6* în coloana *2*.

Între coloana *1* şi *2* se găseşte condensatorul *7*, format din ţevi verticale, unite prin două plăci tubulare. Spaţiul intertubular al condensatorului comunică cu coloana *2* (care funcţionează la 0,5 at), iar spaţiul intern al ţevilor comunică cu coloana *1* (care funcţionează la 5—6 at). În spaţiul intertubular se adună oxigen lichid de 99—99,8% separat la baza coloanei *2*, iar prin ţevile condensatorului trece azot gazos separat la partea superioară a coloanei *1*, care condensează adunîndu-se în pungile *8*. O parte din azot, după ce trece prin ventilul de destindere *9*, intră pe la partea superioară în coloana *2*. Pe la vîrful coloanei *2* se evacuează azotul gazos, cu o puritate de 97—98%.

În afara utilizării ca materie primă la sinteza amoniacului, azotul mai este folosit la umplerea becurilor electrice şi gaz inert în unele procese chimice.

Oxigenul este utilizat în cantităţi mari în industria petrochimică la oxidarea hidrocarburilor, în oţelării şi la sudarea metalelor cu flacără oxiacetilenică.

Pentru consumarea oxigenului din aer, în scopul obţinerii *azotului* (în amestec cu hidrogenul), se foloseşte de obicei arderea hidrogenului sau a hidrocarburilor. În ţara noastră se utilizează ca materie primă numai gazele naturale bogate în metan, care împreună cu apa alcătuiesc şi sursa de hidrogen.

Procesul tehnologic de obţinere a azotului şi hidrogenului din metan cuprinde următoarele etape:

1) **Încălzirea gazului metan la 400°C şi purificarea lui** de urmele de compuşi organici cu sulf, prin trecere peste oxid de fier alcalinizat (catalizator R e d m u n d) şi peste oxid de zinc. Oxidul de fier alcalinizat catalizează transformarea compuşilor organici cu sulf în hidrogen sulfurat, iar oxidul de zinc reţine sulful sub formă de sulfură de zinc.

$$CS_2 + 2H_2O = CO_2 + 2H_2S$$
$$CS_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2S$$
$$ZnO + H_2S = ZnS + H_2O.$$

Scanned with OKEN Scanner

Îndepărtarea compuşilor cu sulf este necesară, deoarece sînt otrăvuri pentru catalizatorii folosiţi în etapele următoare.

2) **Oxidarea parţială a metanului** cu vapori de apă la 600—800 °C în prezenţa catalizatorului NiO—MgO depus pe argilă sau alumină.

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2; \qquad \Delta H = +49{,}2 \text{ kcal/mol}$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2; \qquad \Delta H = +39{,}1 \text{ kcal/mol}$$

Au loc ambele reacţii endoterme, în urma cărora rezultă un amestec de gaze care mai conţine, pe lîngă H_2 (73,7%), CO (11,4%), CO_2 (4%), şi CH_4 (6,9%).

3) **Arderea finală a restului de metan** cu aer pentru introducerea în amestecul de gaze a cantităţii de azot necesară sintezei.

$$CH_4 + \underbrace{2O_2 + 8N_2}_{\text{aer}} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8N_2; \qquad \Delta H = -191{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Reacţia fiind exotermă, temperatura amestecului de gaze se ridică la 900—1 000 °C. Amestecul de gaze nu mai conţine decît 0,5% metan nereacţionat.

4) **Conversia** oxidului de carbon la bioxid de carbon cu vapori de apă la 400—500 °C în prezenţa catalizatorilor ce conţin Fe_2O_3—Cr_2O_3.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2; \quad \Delta H = -9{,}8 \text{ kcal/mol}$$

Oxidul de carbon este convertit în bioxid de carbon, formă sub care se poate separa mai uşor din amestecul de gaze. Totodată are loc îmbogăţirea amestecului de gaze în hidrogen, amestecul avînd compoziţia: 60,5% H_2; 20,2% N_2; 14,8% CO_2; 4% CO şi 0,5% CH_4.

5) **Îndepărtarea bioxidului de carbon** din amestec, care este necesară pentru o mai bună utilizare a capacităţii instalaţiei, reducerea consumului de energie la comprimarea şi recircularea gazelor şi evitarea formării şi depunerii ulterioare a carbonaţilor şi bicarbonaţilor de amoniu.

Eliminarea bioxidului de carbon se bazează pe absorbţia selectivă în apă, solvenţi organici, soluţii de hidroxizi alcalini sau săruri ale acizilor slabi, sau pe adsorbţia selectivă pe cărbune activ. De exemplu, 1 g de apă dizolvă la o presiune de 25 at: 16,3 N cm^3 CO_2 (la 20 °C); 0,450 N cm^3 H_2 (la 20 °C) şi 0,348 N cm^3 N_2 (la 25 °C).

Absorbţia bioxidului de carbon în apă se face la 25 at, iar bioxidul de carbon rămas se absoarbe în soluţii de hidroxid de sodiu la 280—300 at.

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

$$CO_2 + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2O$$

6) **Îndepărtarea oxidului de carbon** din gazul de sinteză este dificilă, dar necesară, deoarece otrăveşte catalizatorii folosiţi în sinteza amoniacului.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru îndepărtarea oxidului de carbon se foloseşte absorbţia lui în soluţii cupro-amoniacale (la Făgăraş şi Victoria), spălarea cu azot lichid (la Roznov) şi metanizarea (la Turnu Măgurele).

Absorbţia oxidului de carbon în soluţii cupro-amoniacale (de exemplu, de $Cu_2CO_3 \cdot nNH_3$) se bazează pe formarea unor combinaţii complexe instabile:

$$[Cu(NH_3)_2]^+ + CO + NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_3CO]^+$$

Soluţia cupro-amoniacală se regenerează, CO desorbindu-se prin încălzire la 60°C în vid.

Azotul lichid (la temperaturi foarte scăzute şi presiuni de peste 200 at), obţinut prin distilarea fracţionată a aerului, produce condensarea oxidului de carbon (şi a urmelor de argon, oxigen şi metan) prin circulare într-o coloană cu talere şi clopote, în contracurent cu gazul de sinteză.

Pe scară tot mai mare se foloseşte în ultima vreme spălarea gazelor, bogate în CO_2, cu soluţii fierbinţi de K_2CO_3 40%, la presiune de 20—28 at. Conţinutul în CO_2 al gazelor poate scădea de exemplu de la 24% la 0,1—0,07%. Din soluţia saturată cu CO_2, prin încălzire cu abur, se recuperează CO_2 care poate fi folosit la fabricarea ureei

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2KHCO_3$$

Pentru mărirea vitezei de reacţie (absorbţie şi desorbţie mai ales) soluţiei de K_2CO_3 i se adaugă oxizi de arsen.

Metanizarea (hidrogenarea catalitică) se aplică pentru îndepărtarea urmelor de CO şi CO_2 rămase după folosirea altor procedee. La 280° şi 27—28 at, în prezenţa catalizatorilor de Ni, CO şi CO_2 trec în CH_4 şi H_2O, gazele rămînînd cu un conţinut CO + CO_2 sub 0,01%, bune pentru sinteza amoniacului.

În instalaţiile mai vechi (de la Făgăraş, Victoria, Roznov) conversia CH_4 are loc la presiunea atmosferică. În instalaţiile recent construite conversia CH_4 cu vapori de apă şi aer are loc la presiune de 17—35 at. Folosirea presiunii duce la micşorarea investiţiilor specifice şi la ridicarea eficienţei recuperării căldurii din gaze. Procedeul este cu atît mai avantajos cu cît presiunea iniţială a metanului este mai mare.

În figura 154 este reprezentată schema tehnologică a unei instalaţii de obţinere a gazului de sinteză a amoniacului, la presiune, cum este cea de la Combinatul de îngrăşăminte chimice din Turnu Măgurele.

Metanul adus pe conductă, la 4 at, este comprimat cu un compresor centrifugal *1*, în două trepte, la 16 at cu răcire la 70°C şi apoi la 37—38 at, temperatura crescînd la 145—155°. Compresorul este pus în mişcare de o turbină ce foloseşte abur rezultat pe seama reacţiilor exoterme. Metanul este în continuare încălzit într-un schimbător de căldură, la 400°, pe seama căldurii gazelor arse provenite de la soba de conversie *3*, şi trecut într-un turn de purificare de H_2S, *2* peste o masă de ZnO, care este suficientă pentru metanul de înaltă puritate. După amestecare cu abur, meta-

Scanned with OKEN Scanner

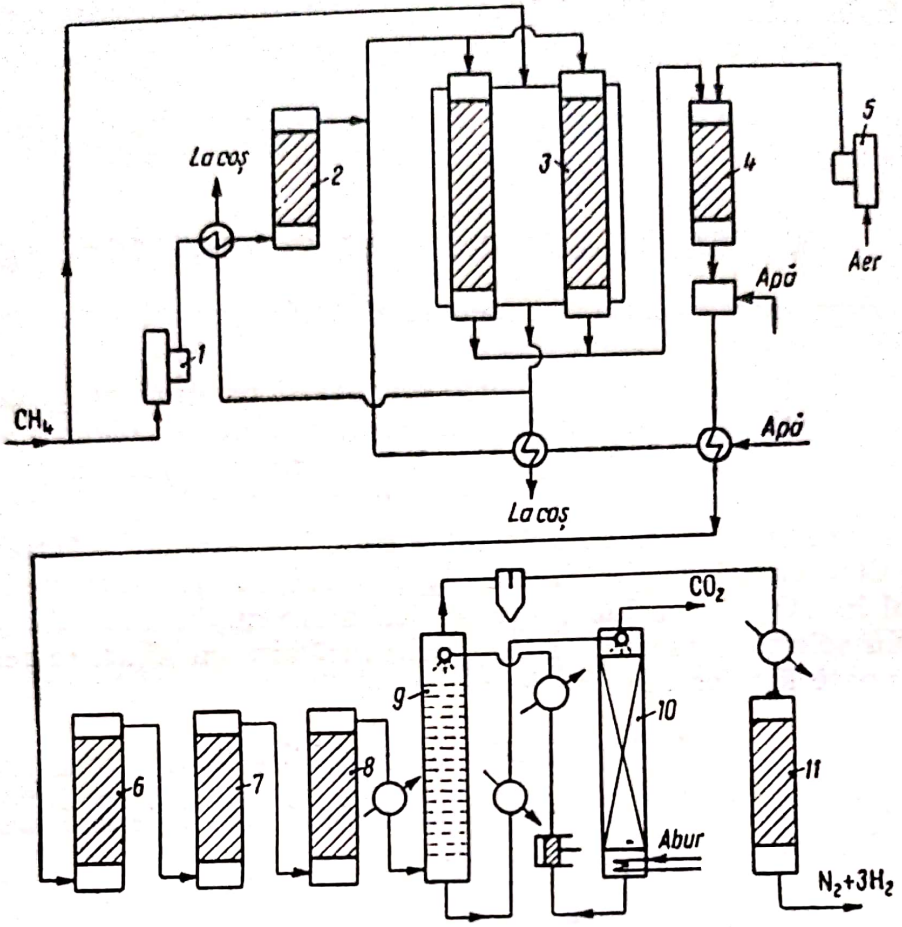


Fig. 154. Schema tehnologică de obținere a „gazului de sinteză" a amoniacului.

nul purificat intră în tuburile cu catalizator (de NiO), încălzite la 720° ale cuptorului de conversie *3*. Reacția fiind endotermă, tuburile cu catalizor se încălzesc la exterior prin ardere de metan. Gazele arse sînt utilizate apoi și la preîncălzirea aburului și a metanului necesare conversiei. Gazul rezultat la conversia metanului cu vapori de apă, care mai conține încă circa 7% CH_4 nereacționat, trece în soba de ardere finală *4* încărcată cu același catalizator, împreună cu aerul necesar asigurării azotului, preîncălzit în urma comprimării cu turbocompresorul *5*. Datorită reacției exoterme, temperatura crește în sobe la 980—1000°. Căldura gazelor este folosită la producerea de abur necesar conversiei metanului și a CO. Conversia CO la CO_2 are loc în două etape; prima etapă de înaltă temperatură (380—400°) se petrece într-un convertor încărcat cu catalizator de fier *6*, iar a doua etapă, de joasă temperatură (280°) în prezența unui catalizator de cupru. Între cele două convertoare *6* și *8* se găsește un desulfurator de gardă *7* încărcat cu ZnO pentru reținerea H_2S provenit din cenușile de pirită folosite drept catalizator în prima etapă.

Pentru a evita reacţia de transformare

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$$

a CO în CH_4, care poate avea loc la presiune în prezenţa catalizatorilor de fier, în a doua etapă se foloseşte un catalizator selectiv de cupru.

După conversia de joasă temperatură amestecul de gaze care conţine 18% CO_2 şi 0,3% CO intră cu o presiune de 28 at în coloana de absorbţie *9* a CO_2 în soluţia de K_2CO_3 activată cu oxizi de arsen. Soluţia epuizată este trecută în coloana de desorbţie *10* în care se separă CO_2 de 99,5% puritate şi soluţia de K_2CO_3 care se recirculă. Gazul de sinteză care părăseşte coloana de absorbţie a CO_2 mai conţine 0,5% CO + CO_2. Acestea sînt transformate în metanatorul *11* cu catalizator de Ni, la 340°, în metan. Rezultă gazul de sinteză purificat, care conţine N_2 şi H_2 în raportul de 1:3 dar şi 0,7% CH_4.

b. Sinteza amoniacului

Sinteza amoniacului decurge fără formare de produşi secundari după reacţia:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3; \qquad \Delta H = -22{,}08 \text{ kcal}$$

Procesul este reversibil şi decurge în sensul formării amoniacului cu reducerea volumului şi degajare de căldură. Conform principiului lui Le Châtelier, echilibrul poate fi modificat prin creşterea presiunii şi scăderea temperaturii.

Dependenţa randamentului în amoniac de presiune şi temperatură pentru compoziţia stoichiometrică a amestecului de azot şi hidrogen se poate urmări în tabela 15.

Tabela 15

Randamentul în amoniac în funcţie de temperatură şi presiune

Temperatura °C	Randamentul %	
	la 300 at	la 1 000 at
200	89,94	98,29
300	70,96	92,55
400	47,00	79,82
500	26,44	57,47
600	13,77	31,43
700	7,28	12,83

Temperatura nu poate fi scăzută prea mult, întrucît viteza de reacţie devine prea mică. Pentru mărirea vitezei de reacţie sînt folosiţi catalizatori. Cel mai bun, din cei peste 10 000 încercaţi, este un catalizator de fier, care conţine patru activatori: Al_2O_3, K_2O, CaO, SiO_2.

Scanned with OKEN Scanner

Sinteza amoniacului la scară industrială se realizează astăzi prin diverse procedee, care se deosebesc între ele mai ales prin presiunea de lucru. Astfel există procedee la presiune joasă (80—100 at), medie (200—300 at) și înaltă (700—1 000 at).

Procedeele la presiuni joase și medii oferă avantajul unei economii sensibile de energie electrică. Costul investițiilor este mai scăzut în cazul presiunilor înalte, dar în acest caz durata de lucru a catalizatorului este mult mai mică și au loc pierderi de materie primă, datorită solubilității gazului de sinteză în amoniacul separat. De aceea, 80% din amoniacul de sinteză se obține pe plan mondial prin procedee de presiune medie. În țara noastră se aplică numai procedee de presiune medie.

O instalație de sinteză a amoniacului la presiunea medie este reprezentată în figura 155. Gazul proaspăt comprimat la 300—325 at, cu un compresor în trei trepte, cu răcire între trepte și gazul recirculat sînt trecute prin filtrul *1* cu mater al adsorbant pentru reținerea impurităților (mai ales a uleiului antrenat de la compresor) și apoi prin schimbătoarele de căldură *2* și *3*. În schimbătorul de căldură *2* răcirea se face cu gazul de recirculație, iar în *3* se realizează o răcire puternică (pînă la —20°), prin evaporarea de amoniac lichid între țevile schimbătorului de căldură. Datorită răcirii avansate, în separatorul *4* se separă amoniac lichid (provenit din gaze de recirculație), care este trimis în rezervorul *5*, iar gazele reci sînt folosite ca agent de răcire în schimbătorul de căldură *2*. De aici, cu o temperatură de circa 20°C, intră în coloana de sinteză *6*, pe la partea superioară, în care urmînd un circuit specific construcției ei, gazele se încălzesc pe seama căldurii de reacție și trec peste stratul de catalizator la 480—500°C. Are loc reacția de sinteză în proporție de 14—18%. În continuare, străbătînd coloana, gazele se răcesc pînă la 160—180°, după care trecînd prin răcitorul cu apă *7* are loc (datorită răcirii și presiunii de 280—300 at) lichefierea parțială a amoniacului, care este separat în separatorul *8* și trimis în rezervorul *5*. Gazele rămase sînt luate de pompa de recirculare *9* (care acoperă pierderile de presiune din circuitul de sinteză datorită formării și separării amoniacului și frecărilor din sistem) și reintroduse împreună cu gazul proaspăt în filtrul *1*.

Instalațiile moderne de fabricare a amoniacului sintetic sînt complet automatizate, condițiile de fabricare — ca interdependența secțiilor și continuitatea proceselor — fiind foarte favorabile automatizării complexe. Sistemele de automatizare urmăresc fie menținerea parametrilor fizici (temperaturi, presiuni, debite, viteze), fie corelarea acestora în funcție de compoziția gazelor.

Coloane de sinteză. Cel mai important aparat dintr-o instalație de sinteză a amoniacului este reactorul de sinteză, numit obișnuit coloană de sinteză.

O coloană de sinteză este constituită dintr-un corp exterior (manta) și un corp interior. Corpul exterior are formă cilindrică, cu o grosime a pereților de circa 170 mm, și este construit din oțeluri aliate de nichel, crom sau vanadiu, pentru a rezista presiunii și difuziei prin metal, mai ales a

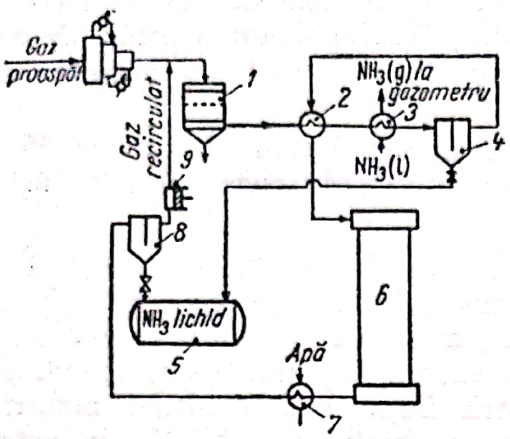


Fig. 155. Sinteza amoniacului la presiune medie.

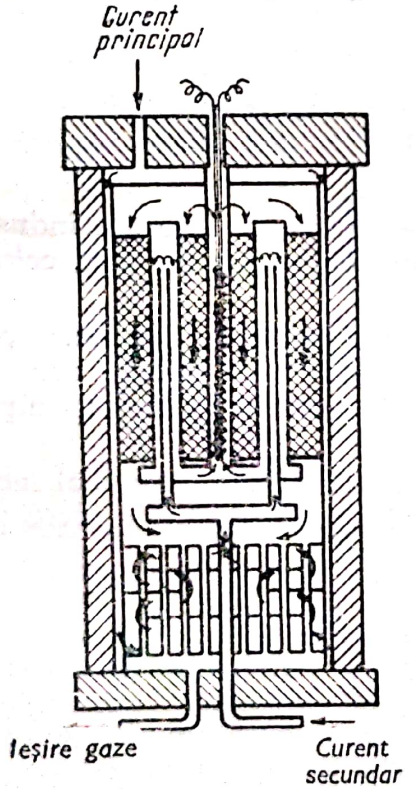


Fig. 156. Coloană de sinteză cu circulaţie în echicurent.

hidrogenului, în condiţiile de lucru (300 at şi 500 °C). La capete coloana se închide cu cîte un capac gros din acelaşi material. Corpul interior este astfel construit, încît să asigure menţinerea unei temperaturi constante în zona de reacţie şi utilizarea maximă a căldurii rezultate în proces.

La majoritatea coloanelor de sinteză corpul interior este împărţit în două : o zonă de reacţie, în care se află catalizatorul, situată în partea superioară a coloanei, şi un schimbător de căldură, situat în partea inferioară. După felul cum este construită zona de reacţie se deosebesc mai multe tipuri de coloane de sinteză. La toate coloanele însă, gazul proaspăt (care este rece) circulă întîi între manta şi corpul interior pentru a răci mantaua (care este mai rezistentă la presiune şi la difuziunea hidrogenului la temperatură mai joasă).

Pentru amorsarea reacţiei, coloanele de sinteză sînt prevăzute cu încălzitoare electrice, plasate în centrul zonei de reacţie.

Una dintre cele mai bune coloane de sinteză a amoniacului este reprezentată schematic în figura 156. Curentul principal de gaz, intrînd în coloană pe la partea superioară, circulă în jos pe lîngă pereţi, apoi trece printre tuburile schimbătorului de căldură şi se colectează într-un tub central, în care intră şi curentul de gaz secundar. Amestecul de gaze ce se formează intră în schimbătoare de căldură, alcătuite din ţevi duble plasate în zona catalizatorului, după care urcă printr-un tub central (în care este plasat şi încălzitorul electric de pornire). Ajuns la partea superioară a coloanei, curentul de gaze se întoarce în jos, trecînd peste catalizatorul plasat între ţevi, circulînd

Scanned with OKEN Scanner

astfel în echicurent cu amestecul de gaze din tuburile schimbătoarelor de căldură. Are loc reacţia de sinteză. În continuare, amestecul de gaze care conţine circa 14—18% amoniac trece prin tuburile schimbătorului de căldură de la partea inferioară a coloanei, după care părăsesc coloana cu o temperatură de 230—240 °C.

Amoniacul se livrează lichid în cisterne sau în butelii de oţel la 35 at sau ca soluţii apoase de concentraţie 20 şi 25% în cisterne, butoaie de oţel sau damigene.

Întrebuinţări. Amoniacul anhidru sau în soluţie apoasă este utilizat ca îngrăşămînt agricol, la fabricarea altor îngrăşăminte agricole (sub formă de săruri de amoniu), la fabricarea ureei, aminelor, acidului cianhidric şi în cantităţi mari la fabricarea acidului azotic. De asemenea, amoniacul este utilizat şi în alte industrii, ca industria farmaceutică, hîrtiei, materialelor plastice şi fibrelor sintetice, pentru controlul *p*H-ului, în industria metalurgică pentru generarea atmosferei de nitrurare, în industria sodei după procedeul S o l v a y, în industria fibrelor artificiale pentru obţinerea dizolvanţilor cupro-amoniacali etc.

O utilizare foarte răspîndită, ce se bazează pe căldura mare de vaporizare a amoniacului (325 kcal/kg), este şi aceea de agent frigorific.

2. FABRICAREA ACIDULUI AZOTIC

Acidul azotic este unul din cele mai importante produse ale industriei chimice de bază, cu utilizări în industria îngrăşămintelor cu azot, coloranţilor, medicamentelor, explozivilor etc.

În natură nu se găseşte acid azotic liber, iar sărurile lui sînt foarte puţin răspîndite. În concentraţii mai mari, exploatabile, se găseşte azotat de sodiu în Chile (salpetru de Chile) şi azotat de potasiu în India (salpetru de India).

Începînd din 1825 şi pînă la începutul primului război mondial, acidul azotic a fost obţinut numai prin tratarea salpetrului de Chile (descoperit la începutul secolului al XIX-lea) cu acid sulfuric.

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4$$

Această metodă are astăzi numai importanţă istorică, deoarece peste 95% din producţia mondială de acid azotic se realizează prin oxidarea catalitică a amoniacului. Oxidarea amoniacului în prezenţa platinei este cunoscută încă din 1839, dar ea n-a trezit interes decît la începutul secolului al XX-lea, cînd producţia de amoniac creşte ca urmare a dezvoltării industriei cocso-chimice şi, mai ales, în urma dezvoltării producţiei amoniacului sintetic.

Scanned with OKEN Scanner

Prin oxidarea catalitică a amoniacului se obţine acid azotic diluat (48—68%) şi concentrat (68—93%). Acidul azotic concentrat poate fi obţinut prin concentrarea acidului azotic diluat sau direct prin oxidarea amoniacului.

a. Fabricarea acidului azotic diluat

Procesul tehnologic de obţinere a acidului azotic diluat constă, în principiu, în oxidarea amoniacului cu oxigen din aer, în prezenţa catalizatorilor, pînă la oxid de azot (NO), oxidarea oxidului de azot în continuare la bioxid de azot (NO_2) şi absorbţia acestuia în apă.

Reacţia de oxidare a amoniacului la oxid de azot, ca majoritatea reacţiilor de oxidare, este exotermă.

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O\,; \qquad \Delta H = -216{,}7 \text{ kcal.} \qquad (1)$$

Pe lîngă reacţia principală au loc numeroase reacţii secundare, dintre care mai importante sînt următoarele:

$$4NH_3 + 4O_2 \rightarrow 2N_2O + 6H_2O\,; \qquad \Delta H = -263{,}9 \text{ kcal} \qquad (2)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O\,; \qquad \Delta H = -303{,}1 \text{ kcal.} \qquad (3)$$

Studiul cinetic al acestor reacţii a arătat că constantele lor de echilibru între temperaturile 500 şi 1 000 °C au valorile:

$$K_1 = \frac{p^4_{NH_3} \cdot p^5_{O_2}}{p^4_{NO} \cdot p^6_{H_2O}} = 10^{-75} \ldots 10^{-51},$$

$$K_2 = \frac{p^4_{NH_3} \cdot p_{O_2}}{p^2_{N_2O} \cdot p^6_{H_2O}} = 10^{-61},$$

$$K_3 = \frac{p^4_{NH_3} \cdot p^3_{O_2}}{p^2_{N_2} \cdot p^6_{H_2O}} = 10^{-95} \ldots 10^{-62}.$$

Valorile constantelor de echilibru sînt corespunzătoare unor reacţii ireversibile, iar o modificare a temperaturii cu 100—200° (sau a presiunii cu 1—10 at) nu schimbă esenţial starea de echilibru.

Pentru a favoriza reacţia (1), care interesează procesul tehnologic, este necesar să se ţină seama de principalii parametri: catalizatori specifici, raportul concentraţiei reactanţilor şi influenţa temperaturii şi presiunii pentru un anumit catalizator.

Cei mai buni catalizatori utilizaţi astăzi în toate fabricile de acid azotic sînt catalizatorii de platin, la care s-a adăugat 5—10% rodiu pentru creşterea activităţii şi rezistenţei. Pentru a asigura un amestec intim cu amestecul gazos, catalizatorii de platin sînt folosiţi sub formă de plasă împletită din fire, de 0,04—0,09 mm grosime, cu 1 024—3 600 ochiuri/cm².

Scanned with OKEN Scanner

Randamentul în oxid de azot este în funcţie de raportul molar O_2/NH_3 (fig. 157). Se vede că randamente bune se obţin la rapoarte moleculare O_2/NH_3 mai mari decît cel cerut de reacţia stoichiometrică (care este 1,25/1, şi corespunde la un amestec de 86,5% aer şi 13,5% amoniac în volume). Pe de altă parte, amestecurile care conţin peste 13,5% volume amoniac prezintă pericol de explozie. De aceea, practic se lucrează cu amestecuri care conţin 10—11% NH_3 în volume (adică la raporturi molare O_2/NH_3 de 1,6—1,9).

Dependenţa randamentului în NO de temperatură (la presiune atmosferică) se poate urmări în figura 158. Un randament de oxidare de 97,99% se realizează între 700 şi 900°C.

Oxidul de azot rezultat, prin oxidarea amoniacului cu aer, este oxidat în continuare la bioxid de azot, iar acesta este absorbit în apă. Oxidarea decurge în fază gazoasă, reacţia principală fiind:

$$2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2\,;\ \Delta H = -27{,}1 \text{ kcal.} \qquad (4)$$

Pe lîngă aceasta au loc şi următoarele reacţii secundare:

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4\,;\quad \Delta H = -13{,}6 \text{ kcal.} \qquad (5)$$

$$NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3\,;\ \Delta H = -9{,}6 \text{ kcal.} \qquad (6)$$

Creşterea randamentului reacţiei *4* (fiind o reacţie de echilibru, decurgînd cu micşorare de volum şi dezvoltare de căldură), va fi favorizată de ridicarea presiunii şi scăderea temperaturii.

În figura 159 se poate urmări variaţia valorii gradului de oxidare a mono-

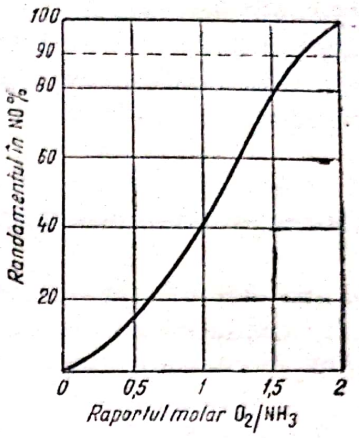


Fig. 157. Variaţia randamentului în NO, în funcţie de raportul molar O_2/NH_3.

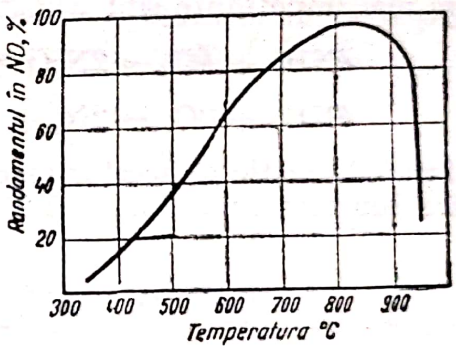


Fig. 158. Variaţia randamentului în NO, în funcţie de temperatură.

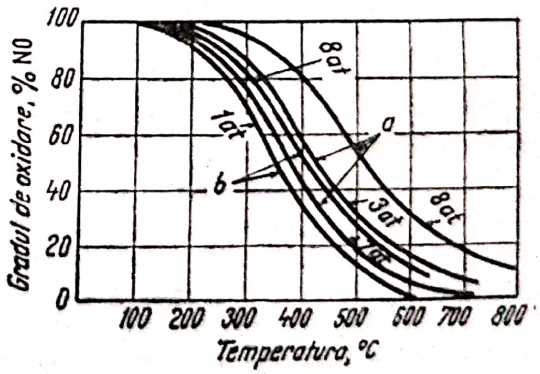


Fig. 159 Gradul de oxidare a NO, în funcţie de temperatură, presiune şi compoziţia gazelor.

xidului de azot, la echilibru, în funcţie de temperatură şi de presiune, pentru două compoziţii de gaze: *a* — 9,92% NO, 5,68% O_2 şi *b* — 10% NO, 5% O_2.

Se observă că din punctul de vedere al echilibrului chimic, este preferabil să se lucreze la presiuni înalte şi temperaturi scăzute; în aceste condiţii, bioxidul de azot dimerizează trecînd în tetraoxidul de azot, care reacţionează mai departe cu apa. La temperaturi mai mari (de 800—900°C), bioxidul de azot se poate disocia complet (cu formare de oxid de azot).

Amestecul de gaze rezultat (la oxidarea oxidului de azot) este absorbit în apă pentru formarea acidului azotic. Din reacţia principală:

$$3NO_2 + H_2O \rightleftarrows 2HNO_3 + NO; \quad \Delta H = -32{,}53 \text{ kcal},$$

rezultă şi oxid de azot, care se oxidează din nou la bioxid şi reacţionează cu apa. Într-o singură treaptă numai 2/3 din bioxidul de azot este transformat în acid azotic.

Absorbţia bioxidului de azot este reversibilă, iar echilibrul reacţiei depinde de concentraţia acidului azotic, de presiune şi de temperatură. Cu cît acidul azotic este mai diluat, presiunea mai mare şi temperatura mai scăzută, cu atît absorbţia bioxidului de azot va fi mai completă.

S-a stabilit că, de fapt, bioxidul de azot dă cu apa un amestec de acid azotic şi acid azotos, iar acesta din urmă se descompune la cald fiind nestabil.

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2; \quad \Delta H = -27{,}7 \text{ kcal}.$$
$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O; \quad \Delta H = +18{,}1 \text{ kcal}.$$

Ceilalţi oxizi reacţionează şi ei cu apa:

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2; \quad \Delta H = -14{,}1 \text{ kcal},$$
$$3N_2O_3 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + 4NO; \quad \Delta H = -3{,}64 \text{ kcal}.$$

Deoarece N_2O_3 nu a putut fi izolat în procesele de absorbţie, se consideră că acesta este de fapt un amestec de NO şi NO_2, în raport stoichiometric, care este mai uşor absorbit de apă.

O fabrică de acid azotic are două părţi distincte: instalaţia de ardere, care serveşte la obţinerea oxizilor de azot, şi instalaţia de absorbţie.

După condiţiile de lucru folosite se disting trei grupe de procedee:

— *procedee la presiune atmosferică*, la care atît oxidarea amoniacului cît şi procesele de oxidare-absorbţie se realizează la presiunea atmosferică, ceea ce face ca procesele de oxidare şi de absorbţie a oxizilor de azot să decurgă cu viteze mici şi în consecinţă să fie necesare aparate de oxidare-absorbţie cu volum mare;

— *procedee mixte*, la care oxidarea amoniacului se realizează la presiunea atmosferică iar prelucrarea gazelor nitroase la presiune ridicată (2,5—5 at) în scopul reducerii dimensiunilor aparatelor de oxidare-absorbţie;

— *procedee la presiune*, la care atît oxidarea amoniacului cît şi prelucrarea gazelor nitroase se realizează la presiune (3—9 at).

Scanned with OKEN Scanner

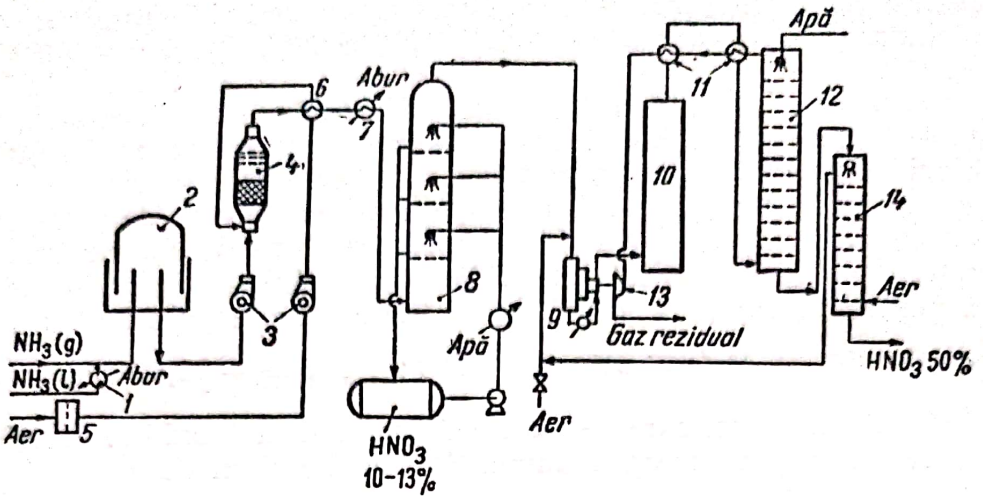


Fig. 160. Fabricarea acidului la presiunea atmosferică.

Aceste procedee au avantajul că pentru comprimarea aerului se pot utiliza compresoare obişnuite, mai ieftine (faţă de cele folosite la comprimarea oxizilor de azot) şi se îmbunătăţesc coeficienţii de transmitere a căldurii putîndu-se reduce totodată dimensiunea schimbătoarelor de căldură; de asemenea creşte concentraţia acidului azotic rezultat ca şi producţia specifică. În schimb cresc pierderile de catalizator.

Schema tehnologică a unei instalaţii după un procedeu mixt este reprezentată în figura 160. Amoniacul gazos (livrat direct de fabrica de amoniac) sau lichid vaporizat în evaporatorul *1* este depozitat în gazometrul *2*, de unde este aspirat de către unul din ventilatoarele *3* şi trimis la baza reactorului de oxidare *4*. Cel de-al doilea ventilator *3* aspiră aerul din atmosferă printr-un filtru *5* şi-l trimite printr-un preîncălzitor *6* la baza reactorului unde întîlneşte amoniacul. Dozarea amoniacului şi aerului se face cu ajutorul dispozitivelor de reglare şi control. Pentru evitarea accidentelor (datorită amestecurilor explozive de aer şi amoniac) cele două ventilatoare *3* sînt montate pe acelaşi ax.

Amoniacul şi aerul se amestecă la partea inferioară a sobei, trecînd printr-un strat cu inele R a s h i g (din material ceramic) şi prin pereţii unor tuburi din material poros pentru filtrarea finală a impurităţilor mecanice. În partea superioară a sobei se găsesc sitele de platin (de obicei în număr de trei), aşezate suprapus.

Gazele care părăsesc soba de cataliză trec prin schimbătorul de căldură *6*, în care se preîncălzeşte aerul, după care cedează căldură generatorului de abur *7*. Gazele răcite în acest mod pînă la 200°C trec în răcitorul *8*, prevăzut cu trei grătare, pe care se introduce acid azotic diluat (de circa 10—15%), rece. Viteza gazelor şi acidului sînt astfel reglate, încît gazele barbotează prin acid menţinîndu-l deasupra grătarelor. Deasupra fiecărui grătar se mai găseşte o serpentină, prin care se circulă apă rece. Odată cu răcirea gazelor are loc condensarea vaporilor de apă, oxidarea unei părţi

din oxidul de azot la bioxid şi absorbţia acestuia în acidul diluat cu care se stropeşte. Rezultă astfel acid azotic de 10—15%, din care o parte se trimite continuu la coloana de absorbţie *12* la nivelul corespunzător acestei concentraţii, iar o parte se recirculă.

Gazele nitroase răcite, care părăsesc răcitorul cu barbotare pe la partea superioară, sînt preluate de un compresor în două trepte *9* şi comprimate la 2,5 at. Între trepte are loc răcirea gazelor într-un schimbător de căldură cu apă. După treapta a doua gazele nu mai sînt răcite şi sînt introduse în turnul de oxidare a monoxidului de azot *10*; temperatura se ridică la 180—200 °C datorită căldurii de reacţie. Căldura acumulată de gaze din treapta a doua de comprimare şi din reacţia de oxidare a monoxidului de azot este cedată gazelor reziduale, provenite din coloana de absorbţie, în schimbătoarele de căldură *11*. Gazele reziduale încălzite în aceste condiţii pînă la 160—170 °C intră în turbina *13*, în care se destind (recuperîndu-se astfel circa 60% din energia consumată pentru comprimarea gazelor proaspete) şi apoi se evacuează în atmosferă.

Gazele nitroase răcite în schimbătoarele de căldură *11* intră în coloana de absorbţie *12*, în care circulă în contracurent cu soluţiile de acid azotic cu viteze, care să permită realizarea unui regim de strat spumant pe talere. Pentru îndepărtarea căldurii degajate din reacţiile de oxidare a monoxidului de azot şi de formare a acidului azotic se circulă apă rece, prin serpentine cufundate în fluidul de deasupra talerelor. Pe la vîrful coloanei se introduce apă de condens, care se îmbogăţeşte în acid azotic pe măsură ce coboară de pe un taler pe altul, pînă la circa 50%. Acidul rezultat trece în turnul *14* pentru degazare cu ajutorul aerului. Aerul, antrenînd gazele nitroase din acid, este amestecat în compresor cu gazele nitroase proaspete şi participă la reacţia de oxidare a monoxidului de azot. Cantitatea aceasta de aer este insuficientă şi de aceea majoritatea aerului secundar se absoarbe din atmosferă.

b. Concentrarea acidului azotic

Concentrarea acidului azotic nu se poate face prin procedee obişnuite de evaporare sau distilare decît pînă la 68,4%, deoarece, aşa cum se poate vedea în diagrama din figura 161, la această concentraţie acidul azotic formează cu apa un amestec azeotrop care fierbe la 121,9 °C. De aceea, concentrarea acidului azotic se realizează printr-o distilare extractivă, folosind o a treia substanţă, acidul sulfuric, care micşorează presiunea de vapori a apei deasupra amestecului în fierbere şi permite formarea vaporilor bogaţi în acid azotic.

Schema procesului tehnologic de concentrare a acidului azotic este redată în figura 162.

Acidul azotic diluat (de circa 50%) şi acidul sulfuric concentrat (de 95—96%) se introduc în coloana de distilare *1*, cu ajutorul unor dispozitive de dozare, în proporţie de 1/1,5. Coloana este prevăzută cu talere din fontă

Scanned with OKEN Scanner

silicioasă (14—18% Si), rezistentă la acizi, acoperite cu clopote cu marginile crestate. Înainte de intrarea în coloană, o parte din acidul azotic este evaporat în preîncălzitorul *2*. Amestecarea celor doi acizi este însoțită de degajare de căldură. Pe la partea inferioară a coloanei se introduce abur supraîncălzit la 250°.

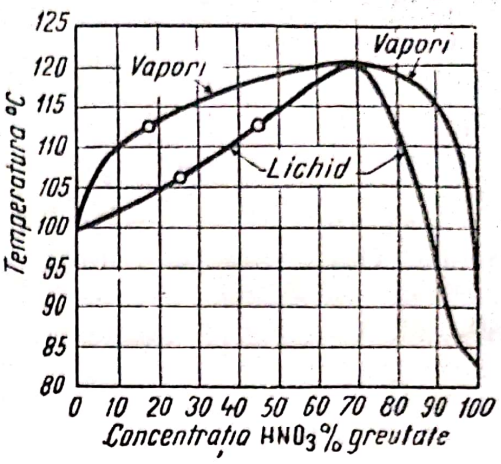


Fig. 161. Diagrama acid azotic-apă.

Vaporii de acid azotic ies pe la partea superioară a coloanei și sînt condensați în condensatorul *3*, rezultînd acid azotic de 98%. O parte din acidul azotic se descompune în timpul distilării cu formare de oxizi de azot. Aceștia ies din coloană pe la vîrf, sînt răciți (în răcitorul *4*) și trecuți în separatorul *5* pentru separarea lichidului antrenat, care se reintroduce în coloană. Oxizii de azot sînt absorbiți în apă în turnul de absorbție *6*, iar acidul rezultat (de 45—50%) se recirculă. Pe la partea inferioară a coloanei se elimină acidul sulfuric diluat (60—70%), care, după răcire în răcitorul *8*, este trimis într-o instalație de concentrare. Concentrarea acidului sulfuric pînă la 95% se realizează sub vacuum, în mici coloane cu talere și clopote din fontă silicioasă așezate desaupra unor retorte încălzite.

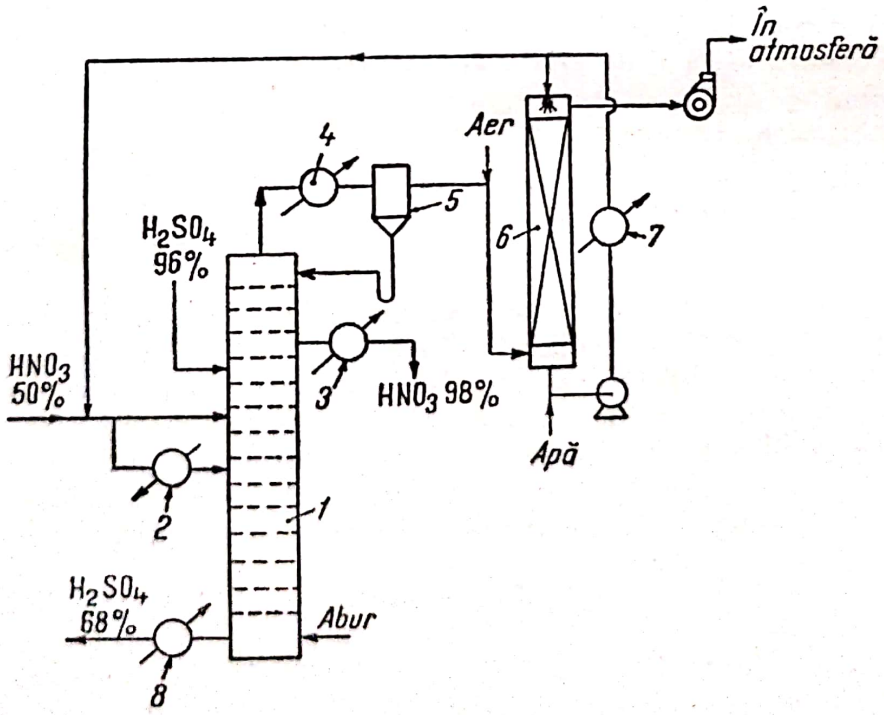


Fig. 162. Concentrarea acidului azotic.

c. Fabricarea directă a acidului azotic concentrat

Obţinerea unui acid azotic concentrat nu este posibilă prin absorbţia simplă a bioxidului de azot, deoarece alături de acidul azotic rezultă monoxid de azot, a cărui presiune parţială scade continuu şi odată cu ea şi viteza reacţiei de oxidare la bioxid de azot. De aceea, pentru obţinerea directă a acidului azotic concentrat (de 98—99%) este necesară concentrarea şi lichefierea oxizilor de azot, urmată de oxidarea cu oxigen, concomitent cu absorbţia în acid azotic diluat sub presiune.

Procesul global de formare a acidului azotic concentrat poate fi reprezentat prin ecuaţia:

$$2N_2O_{4(l)} + 2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} = 4HNO_{3(l)}; \quad \Delta H = -18{,}8 \text{ kcal}$$

Procesul tehnologic cuprinde următoarele etape principale:
— oxidarea amoniacului (cu aer) la monoxid de azot;
— oxidarea monoxidului la bioxid de azot cu oxigen şi parţial cu acid azotic concentrat;
— absorbţia bioxidului de azot în acid azotic, separarea bioxidului de azot din soluţie şi condensarea lui sub formă dimerizată (N_2O_4);
— amestecarea tetraoxidului de azot cu acid azotic diluat şi oxigen în autoclave căptuşite cu aluminiu pur, la 70°C şi 50—80 at;
— separarea din acidul azotic rezultat a oxizilor de azot pe care îi conţine (în proporţie de 20—25%) în coloane cu umplutură (numite coloane de albire).

În procedeele de obţinere directă a acidului azotic concentrat consumurile de abur, apă şi oţel inoxidabil sînt mai mici decît la procedeele de fabricare a acidului azotic diluat, dar au dezavantajul unor consumuri mai mari de oxigen, frigorii (calorii), şi mai ales de aluminiu de înaltă puritate. De aceea, cele mai răspîndite sînt procedeele pentru fabricarea acidului azotic diluat. Fabricarea directă a acidului azotic concentrat se aplică numai cînd este strict necesar un acid azotic de mare puritate.

Acidul azotic diluat care se livrează cu 49—60% HNO_3 (procente în greutate) se depozitează în rezervoare din oţel crom-nichel şi se transportă în damigene de sticlă ambalate în coşuri.

Acidul azotic de concentraţie 98% se păstrează în cisterne sau în rezervoare executate din oţel cu crom şi se transportă în cisterne din aluminiu.

Întrebuinţări. Acidul azotic este considerat unul din produsele importante ale industriei chimice de bază, deoarece este utilizat la fabricarea îngrăşămintelor chimice azotoase, a unor explozivi (trinitroglicerina, trinitrofenolul, trinitrotoluenul etc.), la fabricarea nitrocelulozei, a unor intermediari în industria coloranţilor şi medicamentelor, la nitrarea alcanilor, ca oxidant la fabricarea acidului tereftalic, la separarea metalelor preţioase etc.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IX

INDUSTRIA PRODUSELOR ANORGANICE CU SULF

1. MATERII PRIME

Materiile prime folosite la fabricarea compușilor cu sulf sînt sulful sau combinațiile minerale cu sulf.

Sulful se găsește liber în natură (sub formă elementară) formînd zăcăminte, cum sînt cele de la Pucioasa. În stare de mineral nativ sulful este asociat cu marne, gips, aragonit și calcit.

Din minereuri se poate separa prin topire, extracție cu solvenți sau flotație. Sulful obținut prin una din aceste metode, se purifică prin rafinare. Rafinarea constă în topirea, distilarea și apoi condensarea sulfului, în parte pe pereții unei camere mari de condensare, cînd se obține ,,floarea de sulf'', sau solidificarea lui în recipienți de forme speciale.

O altă sursă de sulf o constituie gazele de cocserie, din care se pot obține 2—5 kg sulf/t cocs și țițeiurile bogate în sulf.

Sub formă combinată sulful este mult mai răspîndit în natură. El se găsește mai ales sub formă de sulfuri metalice și sulfați, care au o mare importanță industrială: pirita FeS_2, galena PbS, blenda ZnS, calcopirita $FeCuS_2$, gipsul $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, anhidritul $CaSO_4$ etc. În țara noastră se găsesc zăcăminte importante de pirite, de minereuri neferoase complexe care conțin sulfuri metalice și de gips și anhidrit.

Sulful este folosit la combaterea paraziților în agricultură, la vulcanizarea cauciucului, în industria chibriturilor, pirotehnie, medicină, la fabricarea sulfurii de carbon etc., iar în țările bogate în zăcăminte de sulf, la obținerea bioxidului de sulf în fabricile de acid sulfuric.

Prin prăjirea sulfurilor metalice rezultă bioxid de sulf și oxizi metalici, din care se extrag metalele respective (v. cap. XII).

Gipsul servește la fabricarea ipsosului, iar în țările lipsite de zăcăminte de sulf sau sulfuri metalice, la fabricarea acidului sulfuric.

2. FABRICAREA ACIDULUI SULFURIC

Acidul sulfuric, produs important al industriei chimice de bază, este în același timp materie primă pentru foarte multe industrii chimice. De aceea, producția de acid sulfuric a unei țări este unul din indicatorii care arată nivelul industrial al țării respective.

Scanned with OKEN Scanner

Fabricarea acidului sulfuric constă în oxidarea sulfului sau a sulfurilor metalice (cazul țării noastre) la bioxid de sulf, care este oxidat catalitic la trioxid de sulf și combinarea trioxidului de sulf cu apa.

După modul cum se realizează oxidarea bioxidului de sulf la trioxid, se disting două metode de fabricare: metoda cu catalizator în fază gazoasă sau lichidă, cunoscută sub numele de metoda sau procedeul cu nitroză, și metoda cu catalizator solid sau procedeul prin contact. În procedeul cu nitroză, SO_2 se oxidează la SO_3 cu ajutorul oxizilor superiori de azot (NO_2, N_2O_4, N_2O_3), care se reduc la NO, iar acesta se oxidează din nou cu ajutorul oxigenului din aer.

În țara noastră, industria acidului sulfuric se dezvoltă exclusiv pe baza procedeului prin contact. Ca materie primă se folosește fie pirita obișnuită, cristalizată în sistemul cubic, cu circa 40% sulf, fie pirita de flotație, care rezultă ca subprodus la concentrarea mineralelor de metale neferoase. De asemenea, în uzinele metalurgice în care se obțin metale neferoase (la Copșa Mică zinc, iar la Baia Mare plumb și cupru) se folosesc ca materii prime sulfuri metalice, care prin prăjire dau bioxid de sulf.

a. Prăjirea piritei

Procesul de *ardere* sau de *prăjire* oxidantă a piritei este un proces chimic complex, care are loc după o serie de reacții simultane sau succesive (în funcție de condițiile care se creează în cuptoarele de prăjire).

Arderea piritei este o reacție exotermă; reacția odată amorsată continuă fără încălzire exterioară. Datorită temperaturilor ridicate din cuptoarele de prăjire (690—700°C) o parte din pirită disociază.

$$2FeS_2 \rightarrow 2FeS + S_2; \qquad \Delta H = +39 \text{ kcal.}$$

Astfel, arderea unei părți din pirită se reduce la arderea sulfului și monosulfurii:

$$S + O_2 = SO_2; \qquad \Delta H = -70{,}9 \text{ kcal/mol,} \qquad (1)$$

$$4FeS + 7O_2 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2; \qquad \Delta H = -58{,}1 \text{ kcal/mol.} \qquad (2)$$

Restul de pirită se poate oxida cu formarea oxidului feroferic în prezență de cantități reduse de aer:

$$3FeS_2 + 8O_2 = Fe_3O_4 + 6SO_2; \qquad \Delta H = -58{,}2 \text{ kcal/mol,} \qquad (3)$$

sau cu formarea oxidului feric, cînd se lucrează cu exces de aer:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2; \qquad \Delta H = -81{,}5 \text{ kcal/mol.} \qquad (4)$$

Oxizii inferiori de fier formați, se oxidează pe seama oxigenului din aer și se reduc din nou pe seama sulfurilor de fier. Cît timp există sulfuri

Scanned with OKEN Scanner

de fier în cuptor va exista atît Fe_2O_3 cît şi Fe_3O_4, dar pe măsura oxidării sulfurilor scade conţinutul în oxizi inferiori, rămînînd în cenuşă numai Fe_2O_3.

Deoarece prin prăjirea piritei rezultă practic numai bioxid de sulf şi oxid feric, se poate considera că are loc reacţia globală (4).

Viteza de ardere a piritei depinde de temperatura (prin ridicarea căreia sînt favorizate reacţiile de disociere şi de oxidare a sulfurii feroase), de excesul de aer folosit, de dimensiunile particulelor de pirită şi de viteza de difuziune a oxigenului în interiorul acestora.

Compoziţia gazelor care ies din cuptoarele de prăjire depinde de următorii factori: conţinutul în sulf al piritei, gradul de ardere a sulfului, excesul de aer şi tipul de cuptor în care se execută prăjirea.

Conţinutul în bioxid de sulf al gazelor creşte cu creşterea temperaturii.

O temperatură prea ridicată provoacă însă un început de topire, vitrifiere, a piritei, care duce la aglomerarea granulelor şi la oprirea difuziunii oxigenului în interiorul lor.

Oxidul de fier rezultat la prăjirea piritei şi care mai conţine şi unele impurităţi este numit cenuşă de pirită. În cenuşă trec sub formă de oxizi: cuprul, zincul, siliciul, aluminiul etc., care însoţesc de obicei minereurile şi concentratele de pirită. Arsenul, seleniul şi telurul trec în gaze, tot sub formă de oxizi.

Cenuşa de pirită este folosită la obţinerea fontei în furnale. În cazul cînd cenuşa conţine şi alte metale, cum este cuprul, prealabil se face extracţia cuprului.

Pentru prăjirea piritei se folosesc cuptoare mecanice cu vetre suprapuse şi cuptoare cu strat fluidizat.

Cuptoarele cu vetre suprapuse au o productivitate de 200—250 kg FeS_2/m^2 în 24 ore. Aceste cuptoare cu o construcţie greoaie sînt înlocuite în instalaţiile moderne prin cuptoare cu strat fluidizat.

În cuptorul cu strat (pat) fluidizat, (figura 163) pirita, sub formă de granule, este menţinută în stare de suspensie într-un curent de gaze ascendent.

Grosimea stratului fluidizat este de 0,5—1,8 m, iar temperatura deasupra stratului de 800—1 100° C.

Cuptorul este construit dintr-o manta cilindrică de oţel, acoperită cu un capac şi căptuşită cu cărămizi refractare. La baza cilindrului este montat distribuitorul de aer (un grătar), legat la suflanta de alimentare cu aer.

Gazele de ardere (ce conţin bioxid de sulf) se evacuează printr-o tubulură laterală amplasată sub capac, iar cenuşa se evacuează continuu sau intermitent printr-o tubulură montată lateral la partea inferioară a cuptorului.

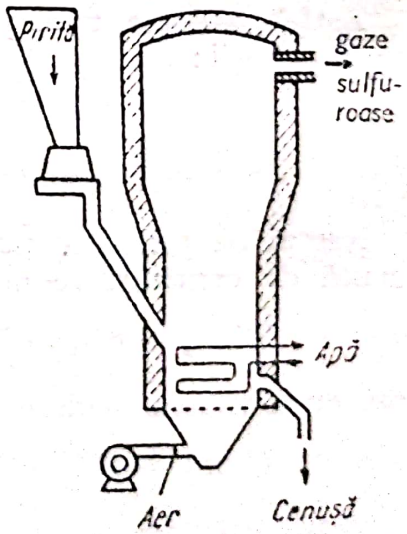


Fig. 163. Cuptor cu strat fluidizat.

Dintr-un buncăr de depozitare, pirita este luată de un alimentator (reglabil) cu disc şi trecută în cuptorul de prăjire, unde este menţinută în suspensie de către aerul care intră prin partea interioară a cuptorului.

Debitele de pirită şi de aer, ale căror valori au o deosebită importanţă pentru menţinerea stratului fluidizat, sînt reglate automat.

Cuptorul cu strat fluidizat înlocuieşte astăzi cuptorul cu vetre suprapuse, deoarece prezintă faţă de acesta următoarele avantaje:

— productivitatea de trei ori mai mare;
— concentraţie mai mare în bioxid de sulf în gazele de ardere (9—12%);
— posibilitatea folosirii minereurilor mai sărace în sulf (chiar sub 20% sulf);
— posibilitatea recuperării căldurii dezvoltate în stratul fluidizat şi a căldurii conţinute de gazele de ardere, căldura obţinută acoperind 80% din necesarul de energie al întregii uzine;
— desulfurarea piritei pînă la 0,6% sulf (în cenuşă);
— suprafaţă construită mică;
— posibilitatea automatizării complete a procesului de prăjire.

Cuptorul în strat fluidizat prezintă însă dezavantajul producerii de gaze de prăjire cu un conţinut ridicat de praf (60—100 g/m³), care sînt mai greu de purificat.

În ţara noastră, la fabricile noi de acid sulfuric şi la majoritatea celor vechi au fost construite cuptoare cu strat fluidizat.

b. Purificarea gazelor sulfuroase

Gazele sulfuroase antrenează cantităţi variabile de praf din cuptoare, care împiedică funcţionarea normală a instalaţiilor ce lucrează după procedeul cu nitroză şi face imposibilă funcţionarea instalaţiilor care lucrează după procedeul prin contact. De aceea, gazele sînt *purificate* pînă la un conţinut de maximum 0,2 g praf/m³ pentru procedeul cu nitroză şi pînă la eliminarea completă a prafului pentru procedeul prin contact.

Schema de principiu a unei instalaţii moderne de purificare (de la Năvodari) este reprezentată în figura 164.

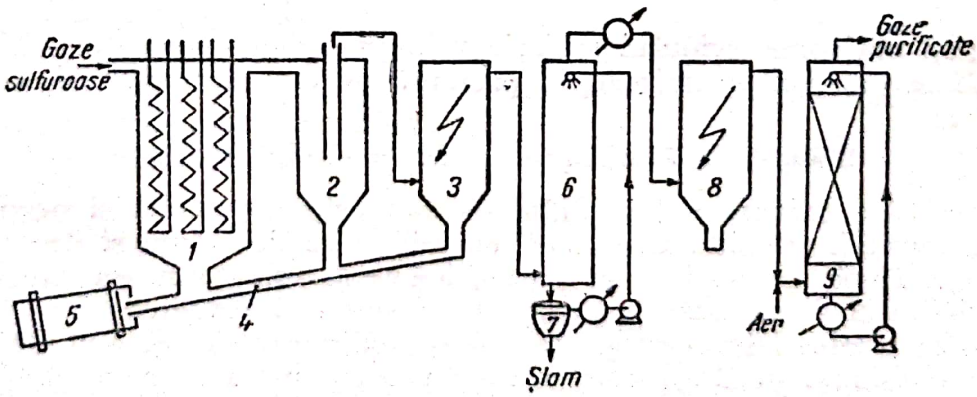


Fig. 164. Purificarea gazelor sulfuroase.

Gazele sulfuroase (de prăjire), rezultate în cuptorul cu pat fluidizat, intră în cazanul recuperator de căldură *1*, parcurgînd mai multe trasee, în care sînt dispuse o serie de elemente de evaporare şi supraîncălzire; are loc o răcire a gazelor de la 900 °C pînă la 350 °C, prin cedarea căldurii lor sensibile. Cazanul produce abur, la 400 °C şi 40 at, care este folosit într-o turbină de 3 MW. Din cazanul recuperator gazele trec în ciclonul *2* şi apoi în electrofiltrul uscat *3*. Cenuşa separată în electrofiltrul uscat, ciclon şi cazanul recuperator este transportată cu ajutorul transportorului (numit redler) *4*, la un tambur de umezire *5*, pentru a produce o aglomerare prin umezire a particulelor de praf, care altfel nu poate fi depozitat şi transportat.

Din filtrul electric uscat *3* gazele sulfuroase trec printr-un turn, gol în interior *6*, în care întîlnesc o ploaie de acid sulfuric de 20—22%, rece. În turn se realizează o răcire a gazelor (pînă la 55 °C), o purificare prin separarea de praf sub formă de şlam (noroi) şi umezirea gazelor. După decantarea şlamului (în decantorul *7*) şi răcire într-un răcitor cu apă, acidul sulfuric se recirculă cu ajutorul pompelor.

În continuare gazele intră într-un răcitor cu apă, din care trec în electrofiltrul umed *8*, în care se separă ceaţa de acid sulfuric, As_2O_3, SeO_2 şi TeO_2. Gazele purificate, dar umede, sînt trecute în turnul de uscare *9* (încărcat cu inele ceramice), în care circulă în contracurent cu acid sulfuric concentrat (94—96%). Tot în turnul de uscare se introduce aer, necesar oxidării bioxidului de sulf la trioxid de sulf; astfel, gazele sulfuroase se diluează de la 12 la 9% SO_2. Acidul sulfuric diluat după uscarea gazelor se trimite în turnul de absorbţie (cu trioxid de sulf), de unde se aduce alt acid concentrat.

Pentru diferite scopuri industriale (solvent selectiv, agent frigorific, materie primă pentru bisulfitul de calciu folosit la fabricarea celulozei etc.) se urmăreşte obţinerea unui bioxid de sulf concentrat. În aceste cazuri, bioxidul de sulf este separat din gaze prin metode de sorbţie, răcit la 20 °C şi comprimat la 4 at cînd el lichefiază.

c. Oxidarea catalitică a bioxidului de sulf. Procedeul prin contact

Pentru obţinerea acidului sulfuric prin procedeul de contact, bioxidul de sulf se oxidează la trioxid în prezenţă de catalizatori solizi, conform reacţiei:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3; \qquad \Delta H = -45{,}9 \text{ kcal/mol}$$

Reacţia de oxidare a bioxidului de sulf este reversibilă şi decurge în sensul formării trioxidului de sulf, cu micşorare de volum şi degajare de căldură. După principiul lui Le Châtelier, formarea trioxidului de sulf va fi favorizată de creşterea presiunii şi scăderea temperaturii. Creşterea presiunii în acest proces nu se aplică practic, nefiind raţională, gazele conţinînd pe lîngă reactanţi un procent mare de azot, 80%, care este un balast.

Scanned with OKEN Scanner

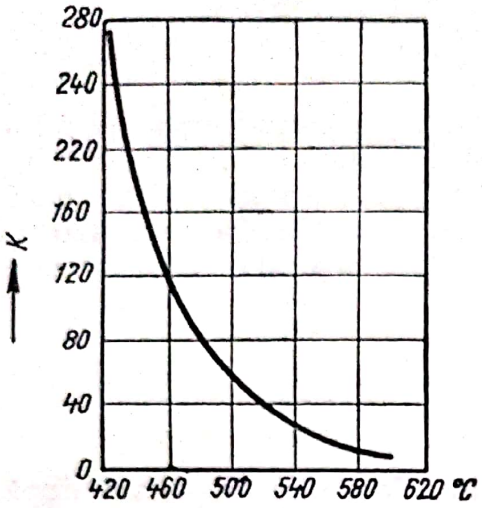


Fig. 165. Dependența constantei de echilibru K de temperatură.

Constanta de echilibru în funcție de presiunile parțiale ale componentelor din amestecul de gaze se poate scrie:

$$K_p = \frac{(p_{SO_3})^2}{p_{O_2} \cdot (p_{SO_2})^2}$$

Această relație se mai poate scrie și sub forma:

$$K = \sqrt{K_p} = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}$$

Dependența constantei de echilibru de temperatură (la $p = 1$ at), reprezentată în figura 165, a fost calculată cu relația lui *Van't Hoff*.

Din diagramă (fig. 165) se observă că valorile cele mai mari ale constantei de echilibru se înregistrează pentru temperaturi scăzute (420 °C). Practic însă nu se poate lucra la temperaturi prea scăzute, deoarece scăderea temperaturii duce la o micșorare sensibilă a vitezei de reacție.

Pentru mărirea vitezei de reacție la temperaturi mai scăzute se folosesc catalizatori. La început s-a folosit platina, care este catalizatorul cel mai activ, dar care este foarte scump și foarte sensibil la acțiunea de otrăvire a trioxidului de arsen și a seleniului. De aceea, platina a fost înlocuită cu pentaoxid de vanadiu, mai ieftin și mai rezistent la otrăvire. Catalizatorul conține pe lîngă substanța activă (V_2O_5 10%) cantități mici de activatori (K_2O și BaO), stabilizator — Al_2O_3 și suport SiO_2.

Acțiunea catalizatorului de vanadiu se explică prin formarea unei serii de combinații intermediare la care participă și catalizatorul. Moleculele de oxigen sînt absorbite pe suprafața catalizatorului și disociate în atomi; atomii de oxigen legați de catalizator reacționează cu moleculele de bioxid de sulf și formează trioxidul de sulf ce se absoarbe pe suprafața catalizatorului. În faza următoare se produce desorbția trioxidului de sulf și absorbția din nou a oxigenului.

Luînd în considerare caracterul de semiconductor al V_2O_5, se admite că reacția de oxidare a bioxidului de sulf la trioxid de sulf decurge în trei faze, după următorul mecanism:

Faza I-a — adsorbția și activarea oxigenului molecular:

$$1/2\ O_2 + e^- \longrightarrow O^- \xrightarrow{+e^-} O^{2-}$$

Faza a II-a — reacții de suprafață:

$$SO_2 + O^{2-} \rightarrow SO_3^{2-} \xrightarrow{+O^{2-}} SO_4^{2-} + 2e^-$$

$$SO_4^{2-} \rightarrow O^{2-} + SO_3\ (ads)$$

Faza a III-a — desorbția :

$$SO_3\ (ads) \rightarrow SO_3\ (gaz)$$

Pentru a se realiza viteze mari de reacție, dar și conversii bune, se folosesc sobe de cataliză cu mai multe straturi de catalizator. Temperatura primului strat se menține ridicată (circa 550 °C), pentru a avea viteze mari de reacție, iar temperatura ultimului strat este coborîtă (la circa 420 °C) pentru a realiza conversii bune. Se realizează astfel un grad de transformare de circa 95%.

d. Absorbția anhidridei sulfurice

Absorbția trioxidului de sulf se realizează în coloane cu umplutură după reacția (exotermă) :

$$SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4\,; \qquad \Delta H < O$$

Constanta de echilibru depinde de temperatură. La temperaturi de peste 400 °C acidul sulfuric este sensibil disociat. La temperaturi mai scăzute echilibrul este deplasat spre formarea acidului sulfuric.

Trioxidul de sulf este absorbit în soluții concentrate de acid sulfuric. Dacă acidul sulfuric absorbant este diluat (are o tensiune de vapori de apă însemnată), atunci SO_3 reacționează cu H_2O în fază gazoasă, dînd o ceață de acid sulfuric greu de absorbit. Concentrația cea mai potrivită pentru acidul sulfuric absorbant este de 98,3%. Datorită efectului termic important care însoțește procesul de absorbție, nu se poate obține într-un singur ciclu (într-o singură coloană de absorbție) oleum de concentrație standard (conținînd 18,5—20% trioxid de sulf liber). Pentru a obține oleum se folosesc două coloane de absorbție, în prima intră gazele proaspete (mai concentrate în SO_3) și se obține oleum, iar în a doua se reține trioxidul de sulf neabsorbit în prima, obținîndu-se acid sulfuric concentrat de 98—99%.

Schema unei instalații moderne (cum sînt cele de la Năvodari și Turnu-Măgurele) pentru obținerea și absorbția anhidridei sulfurice este reprezentată în figura 166. O parte din amestecul de gaze ce conține bioxid de sulf, oxigen și azot, purificat și uscat, intră în două schimbătoare de căldură *1* și *2*, în care se preîncălzește pînă la 340 °C, pe seama căldurii gazelor ce părăsesc soba de cataliză *3*. Amestecul preîncălzit intră în schimbătorul de căldură *4*, plasat în interiorul sobei de cataliză, unde atinge temperatura de 450 °C. Cu această temperatură trece peste primul strat de catalizator (de sus în jos). Are loc oxidarea bioxidului de sulf în proporție de 65%, iar temperatura gazelor se ridică pînă la 590 °C, datorită exotermicității reacției. De aceea, amestecul de gaze înainte de a trece peste cel de-al doilea strat de catalizator este răcit (pînă la 490 °C) prin adăugarea restului de

Scanned with OKEN Scanner

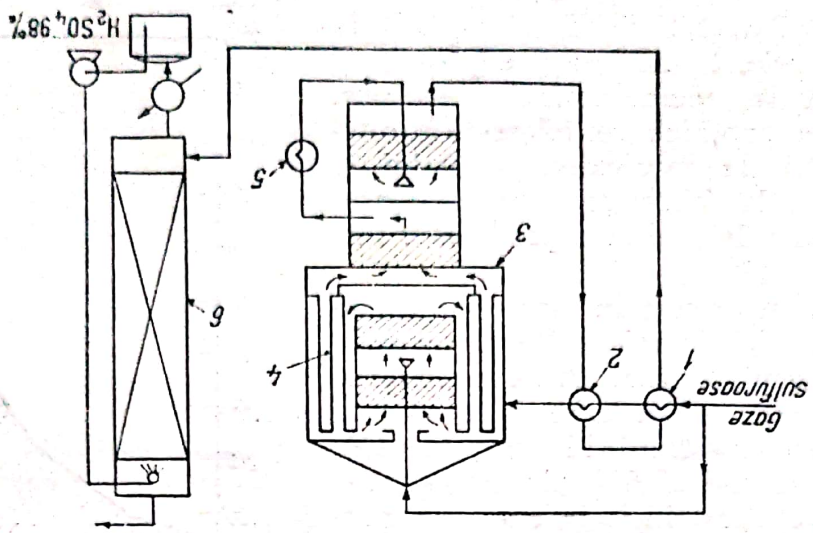


Fig. 166. Sinteza şi absorbţia anhidridei sulfurice.

gaz proaspăt rece. Răcite, gazele trec peste cel de-al doilea strat de catalizator, cînd, datorită reacţiei de oxidare, temperatura lor se ridică iar (pînă la 530 °C); acum răcirea gazelor (pînă la 450 °C) se realizează în schimbătorul de căldură din interiorul sobei, odată cu preîncălzirea gazelor proaspete. În continuare, gazele trec peste cel de-al treilea strat de catalizator, temperatura se ridică mai puţin (465 °C), deoarece cantitatea de bioxid de sulf ce se oxidează este din ce în ce mai mică. Gazele sînt răcite, într-un schimbător de căldură *5* exterior sobei (pînă la 425 °C), şi trimise peste ultimul strat de catalizator. Gazele părăsesc soba de cataliză cu maximum 2% SO_2, la o temperatură de 435 °C şi intră în schimbătoarele de căldură *2* şi *1*, se răcesc (pînă la 200 °C) şi apoi intră în coloana de absorbţie cu umplutură de ceramică *6*. Absorbţia are loc în acid sulfuric de circa 98%. Apa necesară formării acidului sulfuric provine în parte din acidul sulfuric folosit la uscarea gazelor sulfuroase şi în parte este adăugată direct acidului recirculat. Acidul sulfuric se scurge pe la baza coloanei este răcit şi recirculat; pe măsură ce se concentrează, o parte este trimis la depozit.

Gazele care părăsesc coloana de absorbţie pe la partea superioară, conţinînd cantităţi mici de bioxid de sulf, sînt trecute înainte de evacuarea în atmosferă printr-o soluţie de carbonat de sodiu sau de amoniac pentru recuperarea bioxidului de sulf, sub formă de bisulfit de sodiu sau de amoniu.

Acidul sulfuric se livrează în concentraţii de 73, 92, 96 şi 98,5%. De asemenea, se livrează acid sulfuric fumans (oleum), cu concentraţii de 20 şi 60% SO_3 liber.

Cea mai mare cantitate din acidul sulfuric (70—80%) se utilizează în industria chimică anorganică, la fabricarea îngrăşămintelor cu fosfor şi a sărurilor. Al doilea mare consumator este industria petrolieră cu marile

ei rafinării. Cantităţi mari se folosesc în hidrometalurgie, la rafinarea cuprului, şi ca electrolit în acumulatoarele electrice. În industria organică se foloseşte la diferite sulfonări (la fabricarea fenolului şi β-naftolului), la fabricarea explozivilor, a schimbătorilor de ioni şi a produselor farmaceutice.

În trecut au existat în ţara noastră cîteva fabrici mici de acid sulfuric (la Baia Mare, Tîrnăveni, Zlatna, Braşov, Cîmpina şi Valea Călugărească), care foloseau mai ales procedeul cu nitroză şi lucrau, de pildă, în 1938, cu numai 27,5% din capacitatea lor de producţie, aşa încît în acest an producţia de acid sulfuric a ţării noastre a atins doar 42 997 t. Multe instalaţii din fabricile de acid sulfuric au avut de suferit de pe urma războiului; fabrica de la Braşov a fost complet distrusă. În primii doi ani după naţionalizarea principalelor mijloace de producţie au fost refăcute şi reutilate vechile fabrici, iar în anii următori s-au construit fabrici noi, cu capacităţi de producţie tot mai mari, la Combinatul Chimic de la oraşul Victoria, la Copşa Mică, Năvodari şi Turnu-Măgurele, prin a căror intrare în funcţiune producţia de acid sulfuric a crescut mereu (fig. 167), ajungînd în 1970 la 994 400 t, de 23 ori mai mare decît era în 1938.

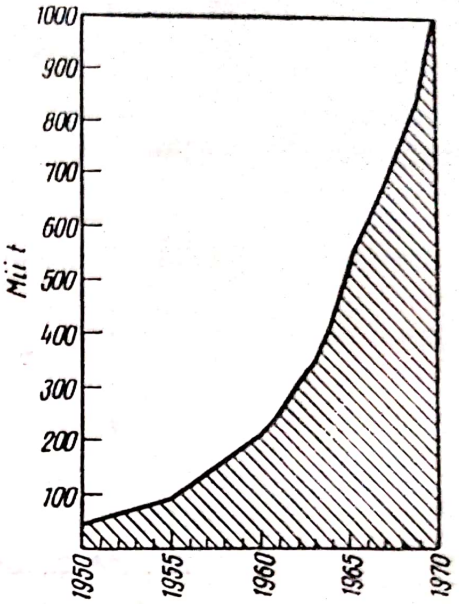


Fig. 167 Dezvoltarea producţiei de acid sulfuric.

Construirea unor linii tehnologice de mare capacitate a dus la creşterea productivităţii muncii şi la reducerea preţului de cost pe tona de acid sulfuric (tabela 16).

Tabela 16

Indicatorii economici ai fabricilor de acid sulfuric

Capacitate (t/an)	Productivitate t/muncitor (%)	Preţ de cost (%)
30 000	100	100
50 000	130	82
100 000	365	51
200 000	1 015	45

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul X

INDUSTRIA PRODUSELOR SODICE ŞI CLOROSODICE

1. MATERII PRIME

Pentru fabricarea unor produse importante ale industriei chimice de bază, ca: soda, soda caustică, clorul, hidrogenul şi acidul clorhidric, principala materie primă este sarea. Pentru fabricarea sodei sînt necesare, pe lîngă *sare*, *calcar* şi *cocs*.

Clorura de sodiu sau *sarea de bucătărie* se găseşte în natură în stare cristalizată, formînd zăcăminte compacte, sau în soluţie în apa mărilor şi lacurilor.

Zăcămintele de sare s-au format prin evaporarea apei mărilor interioare sau a lagunelor; s-au depus la început impurităţile mecanice şi sărurile greu solubile şi apoi sarea de bucătărie.

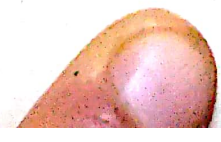
În ţara noastră, zăcămintele de sare sînt deosebit de numeroase. În total s-au identificat peste 250 de masive de sare, dintre care unele formează munţi întregi cu rezerve de miliarde de tone. Zăcămîntul de la Slănic-Prahova are peste 5 km³. Dintre zăcămintele cunoscute se exploatează cele de la Slănic-Prahova, Ocnele-Mari, Tîrgu-Ocna, Cacica, Ocna-Dejului, Ocna-Mureşului şi Praid.

Tabela 17

Compoziţia medie a sării, în %, provenită de la trei saline

Compoziţia %	Ocna-Mureşului	Tg.-Ocna	Praid
Clorură de sodiu	98—98,6	97,2 —99,2	96—97,71
Clorură de calciu	0,06	0,15	0,17
Clorură de magneziu	0,03	0,12	0,23
Sulfat de calciu	0,03—0,05	0,05— 0,09	0,24
Insolubil	1	0,2 — 1,3	1,2— 2,3

Masivele de sare din ţara noastră au o puritate ridicată, după cum se poate vedea din tabela 17. Aceasta permite utilizarea sării cu succes în industria produselor sodice şi clorosodice, care cere o materie primă cu minimum 98,5% NaCl şi lipsită de săruri de calciu şi magneziu.



Scanned with OKEN Scanner

În ţările lipsite de zăcăminte de sare, ca: Italia, Franţa, Egipt, India etc., sarea se extrage din apa mărilor prin evaporarea acesteia în bazine cu ajutorul căldurii solare. Sarea obţinută astfel conţine mai multe impurităţi (mai ales clorură de magneziu) decît sarea de zăcămînt şi de aceea necesită cheltuieli mai mari pentru purificare.

În majoritatea masivelor, sarea se găseşte la adîncimi de 100—200 m, continuîndu-se apoi pe grosimi de sute de metri; uneori, grosimea masivului depăşeşte chiar 1 000 m.

Din zăcăminte sarea se poate extrage prin două metode:

— pe cale uscată în mine;

— sub formă de saramură, cu ajutorul sondelor.

Sare se exploatează în mine, prin *metode de exploatare cu camere* şi *cu stîlpi părăsiţi*, cînd se urmăreşte obţinerea de sare solidă sub formă de bulgări sau sub formă mărunţită. Deschiderea zăcămîntului se face prin două lucrări principale: un puţ vertical de extracţie şi unul de aeraj, sau o galerie de coastă şi un puţ vertical de aeraj. Acestea sînt legate între ele prin galerii de trasare a camerelor de exploatare.

După terminarea lucrărilor de trasare şi lărgire urmează exploatarea, care constă în abatajul sării din talpa galeriilor de trasare cu haveze şi explozivi, în felii orizontale cu grosimea de 2 m. Sarea este transportată cu vagoneţii la ascensorul din puţul de extracţie şi cu acesta la zi sau cu vagoneţii prin galeria de coastă la zi. Rezultă galerii cu secţiunea trapezoidală sau ogivală înalte de 50 m. Între galerii se lasă stîlpi de susţinere din sare.

Exploatarea zăcămintelor cu ajutorul sondelor constă în introducerea (în interiorul masivului) de apă sub presiune şi aducerea saramurii formate la suprafaţă. Pentru aceasta se forează găuri de sondă cu diametrul de 10—50 cm. Acestea se tubează pe anumite porţiuni din rocile străbătute pentru susţinerea pereţilor şi închiderea apelor. În găurile de sondă se introduc trei tuburi concentrice (fig. 168). Tubul exterior *3* are o lungime care depăşeşte stratul de steril *1*. Prin spaţiul inelar format cu al doilea tub *4* se trimite păcură diluată cu motorină, pentru a forma un strat permanent ce pluteşte deasupra saramurii şi împiedică dizolvarea părţii superioare a zăcămîntului *2*. Prin spaţiul inelar dintre cel de-al doilea tub, care este ceva mai lung, şi cel central *5* se trimite cu ajutorul pompelor apă dulce. În drumul ei pînă la extremitatea tubului central, care ajunge pînă aproape de talpa sondei, apa

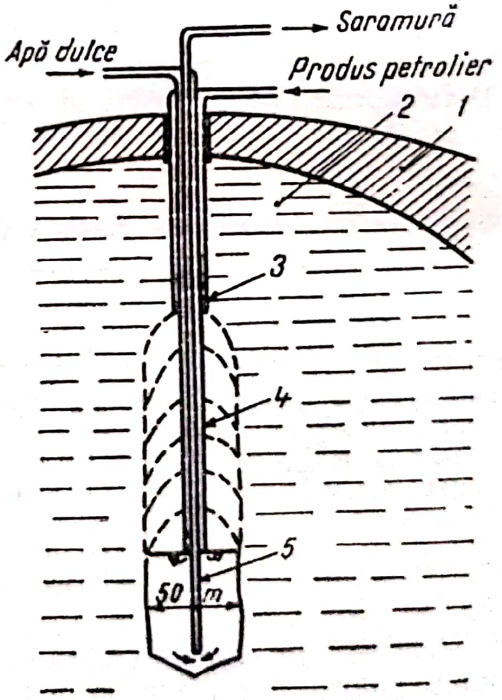


Fig. 168. Exploatarea unui zăcămînt de sare cu ajutorul sondelor.

dizolvă sarea. Saramura formată urcă prin tubul central, datorită presiunii apei dulci pînă la suprafaţă. De aici este trimisă prin conducte la uzina de produse sodice respectivă.

Exploatarea începe de la baza zăcămîntului şi se continuă în sus prin ridicarea treptată a tubului exterior, prin care se introduce produsul petrolier. Dizolvarea se execută astfel în felii orizontale succesive.

Utilizarea produselor petroliere pentru dirijarea procesului de dizolvare a sării face obiectul unui brevet românesc, care se aplică acum şi în alte ţări.

Procedeul de extracţie a sării sub formă de saramură cu ajutorul sondelor prezintă, în comparaţie cu procedeele de extracţie pe cale uscată, următoarele avantaje:

— lucrările de pregătire a exploatării sînt de durată mai scurtă şi mai puţin costisitoare;

— procesul de dizolvare este perfect dirijat, în urma extracţiei rezultînd goluri sub formă de cilindri cu pereţii regulaţi;

— instalaţia este simplă şi uşor de manevrat;

— producţia de saramură concentrată este continuă;

— procedeul este foarte economic, consumul de materiale, energie şi manoperă fiind foarte redus. Productivitatea muncii creşte de zece ori, iar preţul de cost scade la 25% faţă de procedeele pe cale uscată.

Pînă în 1952, producţia de sare din ţara noastră s-a realizat în cea mai mare măsură prin exploatare în mine, pentru acoperirea necesităţilor consumului casnic, ale industriei alimentare, industriei uşoare şi pentru export. În mică măsură s-a extras sarea sub formă de soluţie la Ocna-Mureş (pentru Uzinele de produse sodice de la Ocna-Mureş), prin dizolvarea sării în bazine subterane.

Începînd din anul 1952 s-a trecut pe scară mare la exploatarea sării prin sonde, cu dizolvarea dirijată la adîncimi mari (110 m) la Ocna-Mureş şi pe toată grosimea masivelor la Ocnele-Mari şi Tîrgu-Ocna (din 1960—1962 pentru Uzinele de la Govora şi Borzeşti).

Extracţia de sare a crescut în ultimii ani cu un ritm mediu anual de peste 10%, ritm cerut, pe de o parte, de dezvoltarea industriei chimice, iar pe de altă parte, de extinderea exportului. În anul 1970, cantitatea de sare extrasă a atins 2 862 000 t. din care 603 700 t a fost destinată exportului.

În viitor se preconizează creşterea adîncimii de exploatare prin sonde la 1 500 m şi lărgirea diametrelor de dizolvare de la 40—50 m la 80—100 m.

Calcarul, cea de-a doua materie primă necesară la fabricarea sodei, se găseşte în natură sub formă de masive mari, acoperite cu un strat de pămînt numit înveliş. În zăcămintele de calcar apare adeseori fenomenul numit carst, care constă în crearea de fisuri ce se umplu cu diferite roci mărunţite. Zăcămintele puternic carstificate au o valoare redusă, deoarece calcarul obţinut din ele nu este uniform, iar în timpul exploatării rezultă o cantitate mare de deşeuri.

Scanned with OKEN Scanner

Exploatarea calcarului se face, după îndepărtarea învelişului, în cariere, folosind explozivi.

Calcarul folosit pentru industria sodei trebuie să conţină minimum 98% $CaCO_3$, circa 1% SiO_2, iar conţinutul de Al_2O_3 şi Fe_2O_3 să nu depăşească 1%.

Cocsul, folosit drept combustibil pentru calcinarea calcarului şi sursă pentru bioxidul de carbon, este un cocs metalurgic, al cărui conţinut de sulf nu trebuie să depăşească 1,5%, pentru a nu impurifica gazele şi a nu le reduce conţinutul în bioxid de carbon. Principial, conţinutul de cenuşă al cocsului nu deranjează, totuşi nu trebuie să depăşească 15%, deoarece oxizii de fier din cenuşă formează cu varul eutectice, care deteriorează căptuşeala refractară a cuptorului.

Amoniacul, materie primă auxiliară în industria sodei, serveşte ca intermediar în desfăşurarea reacţiilor chimice, avînd rolul de a forma NH_4HCO_3, ce reacţionează ulterior cu clorura de sodiu.

Utilităţi. Fabricile de produse sodice şi produse clorosodice folosesc pe lîngă materiile prime şi următoarele utilităţi: combustibil, abur, apă şi energie electrică.

Combustibilul este utilizat la descompunerea bicarbonatului de sodiu, topirea sodei caustice, uscarea bicarbonatului de sodiu rafinat şi la topirea silicatului de sodiu. În funcţie de disponibilităţi, se utilizează drept combustibil gaze naturale, păcură sau cărbune.

Aburul este folosit fie ca agent de încălzire (la 3,5 at), fie ca generator de energie mecanică la acţionarea compresoarelor sau turbocompresoarelor de bioxid de carbon (la 13 at). Aburul este obţinut în centrala termoelectrică proprie a uzinelor de sodă, în cazane de mare presiune.

Apa serveşte ca agent de răcire. Pentru aceasta trebuie să fie limpede, cu duritate redusă şi preferabil cu o temperatură de 17—20 °C.

Energia electrică este necesară, în afara instalaţiilor de electroliză, pentru acţionarea pompelor şi diferitelor mecanisme.

2. FABRICAREA SODEI CALCINATE PRIN PROCEDEUL AMONIACAL

În stare naturală, soda (Na_2CO_3) se găseşte în cantităţi mici sub formă de zăcăminte sau sub formă de soluţii. Se cunosc numeroase lacuri în Africa, America de Nord (California, Mexic), Argentina, Venezuela şi Asia, ale căror ape conţin sodă. Prin evaporarea apei lacurilor, în bazine expuse căldurii soarelui şi vîntului sau în instalaţii industriale se obţine sodă. Soda naturală nu prezintă importanţă industrială din cauza poziţiei geografice a lacurilor ce o conţin şi a operaţiilor costisitoare de purificare.

Cantităţi mici de sodă se extrag din cenuşa unor plante marine, care conţin pînă la 20% sodă (dar şi foarte multe impurităţi).

Scanned with OKEN Scanner

Primul procedeu industrial de obținere a sodei a fost elaborat de L e b l a n c, în 1791, pe baza lucrărilor înaintașilor săi, și constă în topirea unui amestec de sulfat de sodiu, calcar și cărbune în cuptoare la 1 000 °C. Topitura rezultată se dizolvă în apă și după filtrare cristalizează soda $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

$$Na_2SO_4 + 2C \rightarrow Na_2S + 2CO_2$$

$$Na_2S + CaCO_3 \rightarrow CaS + Na_2CO_3$$

Sulfatul de sodiu rezultă la fabricarea acidului clorhidric prin tratarea clorurii de sodiu cu acid sulfuric.

Procedeul L e b l a n c a avut o mare importanță pentru dezvoltarea industriei chimice, deoarece a provocat perfecționarea tehnicii fabricării acidului sulfuric.

Cerințele crescînde de sodă, dificultatea utilizării produsului secundar — sulfura de calciu — rezultat, ca și dezavantajele datorită periodicității procedeului L e b l a n c, au dus în urma unor cercetări asidue la găsirea de către S o l v a y, în 1861, a unui procedeu mai simplu. Noul procedeu, numit procedeul amoniacal, folosește ca materii prime sarea, calcarul și cocsul, iar ca materie primă auxiliară amoniacul.

Procedeul amoniacal este astăzi singurul prin care se fabrică sodă calcinată; în acest procedeu se disting următoarele faze principale:

1) **Purificarea saramurii.** Sărurile de calciu și magneziu, dizolvate în saramura adusă prin conducte de la sonde, pot da precipitate în urma saturării cu amoniac și bioxid de carbon, precipitate care aderă la țevi și la pereții aparatelor provocînd înfundarea lor. De aceea, saramura (conținînd 305—310 g/l NaCl) înainte de a intra în procesul de fabricație este supusă purificării. Economic, se realizează purificarea prin metoda var-sodă (pag. 59) aplicată la Uzinele de produse sodice — Govora, care constă în tratarea saramurii cu lapte de var și soluție de carbonat de sodiu. În aceste condiții are loc precipitarea ionilor de magneziu sub formă de hidroxid de magneziu și a ionilor de calciu sub formă de carbonat de calciu.

$$Mg^{++} + Ca(OH)_2 = Ca^{++} + Mg(OH)_2$$

$$Ca^{++} + Na_2CO_3 = 2Na^{+} + CaCO_3$$

Precipitatele se separă prin sedimentare și decantare.

2) **Saturarea saramurii cu amoniac.** Absorbția amoniacului în apă este un proces exoterm, care duce la formarea hidroxidului de amoniu:

$$NH_3(g) + H_2O(l) = NH_4OH\ (sol); \qquad \Delta H = -8{,}4\ \text{kcal}$$

O parte din amoniacul dizolvat care a trecut în hidroxid de amoniu este ionizat. Valoarea constantei de ionizare este dată de raportul:

$$\frac{(NH_4^+)\,(OH^-)}{(NH_3)\,(H_2O)} = K$$

Pentru temperatura de 25°, $K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.

Scanned with OKEN Scanner

Saturarea saramurii se realizează cu amoniac adus din afara uzinei de sodă şi cu amoniac din gazele rezultate la recuperare în uzină.

Teoretic, cantitatea de amoniac absorbită în saramură se află în raport echimolecular cu clorura de sodiu, practic se ia însă un exces, pentru a se acoperi pierderile de amoniac prin trecerea lui din soluţie în gaze. Creşterea concentraţiei amoniacului este limitată de scăderea concentraţiei clorurii de sodiu (fig. 169), care precipită pînă cînd conţinutul de clorură de sodiu se reduce la o concentraţie de saturare corespunzătoare concentraţiei în amoniac. De asemenea, o cantitate prea mare de amoniac, datorită precipitării carbonatului de amoniu, reduce randamentul în coloana de carbonatare.

Saturarea saramurii cu amoniac se realizează în coloane de absorbţie cu talere şi clopote (fig. 170).

Înainte de a intra în coloana de absorbţie *2*, saramura intră într-un spălător de gaze *1*, aşezat deasupra coloanei, în care circulă în contracurent cu gazele (CO_2 şi NH_3) rezultate din alte secţii ale uzinei. Saramura ieşită din spălător intră împreună cu amoniacul în coloana de absorbţie cu talere şi clopote *2*, circulînd (în echicurent) cu ea de sus în jos. Saramura este preluată de pompe centrifuge şi trimisă la staţia de carbonatare şi precipitare.

Răcirea saramurii şi a gazelor se realizează în compartimente

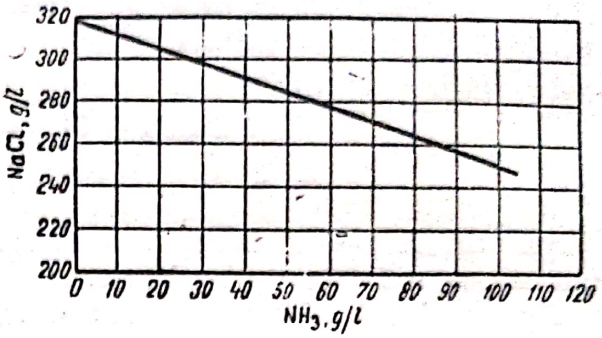


Fig. 169. Diagrama variaţiei conţinutului de amoniac în funcţie de conţinutul de clorură de sodiu.

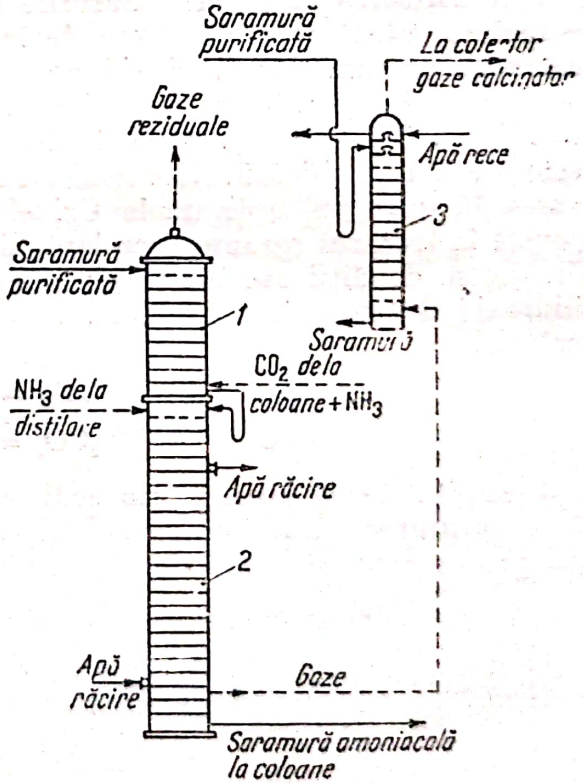


Fig. 170. Absorbţia amoniacului în saramură.

(bunduri), care fac corp comun cu coloana de absorbţie, sau în răcitoare cu stropire exterioară.

Gazele ieşite din coloana de absorbţie mai conţin încă amoniac şi bioxid de carbon şi de aceea sînt trecute în spălătorul de gaze *3*, în care întîlnesc în contracurent în prima pasetă saramură proaspătă şi apoi în a doua pasetă apă. Saramura este trecută cu ajutorul pompelor în spălătorul *1*.

3) **Carbonatarea şi precipitarea.** Procesul de carbonatare, care constă în tratarea saramurii amoniacale cu bioxid de carbon, urmăreşte obţinerea unui semifabricat, bicarbonatul de sodiu:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 \rightarrow NH_4HCO_3$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Operaţia de carbonatare se realizează în trei faze:

— *faza întîi — precarbonatarea* — are loc în coloana care a servit la precipitare şi s-a încrustat cu $NaHCO_3$. Carbonatarea saramurii amoniacale se bazează pe puterea ei de absorbţie a CO_2 din $NaHCO_3$, depus sub formă de crustă. Agitarea saramurii (care intră pe la partea superioară) se realizează prin introducerea pe la baza coloanei a unui gaz ce conţine CO_2 diluat (de la cuptoarele de var);

— *faza a doua — carbonatarea* — are loc într-o coloană (scruber) care funcţionează pe principiul echicurentului, cu gaze ce conţin 10—12% CO_2; se formează NH_4HCO_3, care în prezenţa clorurii de sodiu trece în $NaHCO_3$;

— *faza a treia — precipitarea* — are loc într-o coloană care funcţionează pe principiul contracurentului. Alimentarea coloanei de precipitare cu gaze se face prin două intrări: la mijloc se introduce CO_2, de concentraţie 40% (de la cuptoarele de var), şi la baza coloanei CO_2, de concentraţie 75% (de la calcinarea bicarbonatului, în amestec cu gaz de la cuptoarele de var). Suprasaturaţia saramurii cu bioxid de carbon provoacă precipitarea bicarbonatului de sodiu.

Viteza de formare a bicarbonatului de sodiu depinde de conţinutul în amoniac şi clorură de sodiu a soluţiei şi de conţinutul în bioxid de carbon al gazului. Cu cît acestea sînt mai ridicate, iar temperatura mai scăzută, cu atît coeficientul de utilizare al sodiului este mai mare. Răcirea se realizează prin circularea apei reci prin compartimentele de răcire ale coloanelor.

Din coloană rezultă o suspensie de cristale mărunte de $NaHCO_3$ într-o soluţie care conţine clorură de amoniu, amoniac liber, clorură de sodiu, carbonat de amoniu şi bicarbonat de sodiu.

4) **Filtrarea bicarbonatului brut.** Separarea bicarbonatului de sodiu de soluţie se execută cu ajutorul filtrelor rotative cu vacuum. Este necesară spălarea precipitatului de pe filtru cu apă pentru îndepărtarea completă a soluţiei care conţine clorură de amoniu, deoarece aceasta reacţionează la calcinare cu bicarbonatul de sodiu, dînd clorură de sodiu ce impurifică produsul finit.

$$NaHCO_3 + NH_4Cl = NH_4HCO_3 + NaCl$$

Scanned with OKEN Scanner

5) **Calcinarea.** Descompunerea bicarbonatului de sodiu brut se poate realiza pe cale uscată, în calcinatoare rotative încălzite (la 160°) cu foc, sau pe cale umedă, în aparate de barbotare (șcrubere) încălzite (la 92—95°) prin contact cu aburul.

Descompunerea pe cale umedă (în soluție apoasă):

$$2NaHCO_{3(sol)} \rightarrow Na_2CO_{3(sol)} + H_2O_{(l)} + CO_{2(g)}; \qquad \Delta H = +2{,}57 \text{ kcal}$$

prezintă avantajul unei utilizări mai raționale a căldurii în comparație cu descompunerea pe cale uscată.

$$2NaHCO_{3(s)} \rightarrow Na_2CO_{3(s)} + H_2O_{(v)} + CO_{2(g)}; \qquad \Delta H = +29 \text{ kcal}.$$

La descompunerea pe cale umedă este nevoie de o cantitate de căldură mai mică, deoarece reacțiile se petrec în soluție, iar apa se elimină în stare lichidă și nu vapori.

Descompunerea pe cale umedă a bicarbonatului de sodiu este avantajoasă mai ales pentru obținerea de carbonat de sodiu ce urmează să fie utilizat la fabricarea sodei caustice și a bicarbonatului de sodiu pur (care necesită soluții de carbonat de sodiu).

6) **Recuperarea amoniacului.** La carbonatarea saramurii amoniacale aproape toată cantitatea de amoniac trece în leșia-mumă, ce se separă la filtrele de vid; numai o mică parte trece împreună cu bicarbonatul la calcinare.

În leșia-mumă de la filtre, amoniacul se găsește sub forma a două categorii de compuși:

— *compuși labili*, care se descompun ușor prin încălzire, cum sînt: NH_4OH, NH_4HCO_3, $(NH_4)_2CO_3$;

— *compuși stabili*, care nu se descompun prin încălzire, ci numai la tratare cu lapte de var, cum este NH_4Cl.

Recuperarea amoniacului are loc în aparatul numit distilator, constituit dintr-un încălzitor așezat deasupra unei coloane de distilare cu care face corp comun și un amestecător de var legat la coloană printr-o conductă. Pe la partea superioară a încălzitorului intră leșia amoniacală preîncălzită (într-un schimbător de căldură, pe seama căldurii gazelor ce ies din coloană), apoi trece în amestecătorul de var, unde se adaugă continuu lapte de var. Amoniacul gazos rezultat trece înapoi în încălzitor și împreună cu bioxidul de carbon (format în urma descompunerilor termice din încălzitor) iese pe la vîrful încălzitorului. Leșiile din amestecătorul de var intră la partea superioară a coloanei de distilare în care circulă (de sus în jos, de pe un taler pe altul) în contracurent cu aburul care se introduce pe la baza coloanei. Din coloană se evacuează continuu soluția de clorură de calciu formată.

Coloanele de absorbție, schimbătoarele de căldură și spălătoarele de gaze au talere cu mai multe clopote, asemănătoare cu cele folosite la

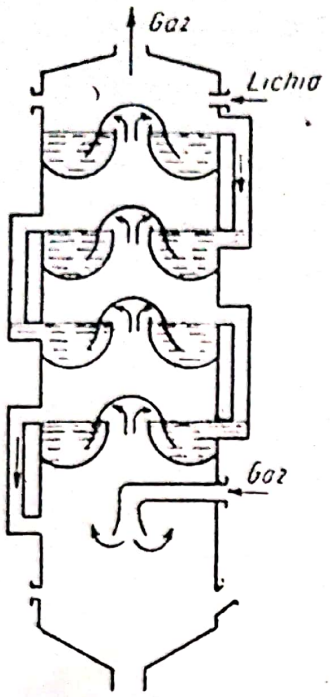


Fig. 171. Schema de funcţionare a unei coloane de carbonatare.

distilarea fracţionată. Aparatele în care se circulă suspensii sau se produc precipitate, cum sînt coloana de carbonatare sau coloana de distilare a amoniacului, au talere acoperite cu cîte un singur clopot. Principiul constructiv şi de lucru al acestora este reprezentat în figura 171.

7) **Disocierea termică a calcarului.** Acest proces, numit impropriu arderea calcarului, are loc în cuptoare verticale, construite în interior din cărămidă refractară, iar în exterior din cărămidă roşie. La partea superioară a cuptorului se află un dispozitiv pentru alimentarea uniformă cu calcar şi cocs (care reprezintă 8—10% din amestec). Aerul necesar arderii se suflă pe la partea inferioară a cuptorului şi tot pe la partea inferioară se elimină varul rezultat, cu ajutorul unui melc. Gazele rezultate în cuptorul de var, cu un conţinut de 40% CO_2, sînt trecute în cicloane, spălătoare cu apă şi filtre electrice pentru reţinerea prafului care ar provoca uzarea prematură a cilindrilor compresoarelor. Gazele epurate sînt aspirate de compresoare şi trimise la instalaţia de carbonatare şi precipitare.

În cuptorul de var au loc următoarele reacţii:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2; \qquad \Delta H = +42{,}9 \text{ kcal/mol},$$

$$MgCO_3 \rightleftarrows MgO + CO_2; \qquad \Delta H = +29{,}9 \text{ kcal/mol},$$

$$C + O_2 = CO_2 \qquad \Delta H = -94{,}4 \text{ kcal/mol}.$$

Cantitatea de căldură necesară pentru producerea reacţiei (endoterme) de descompunere a calcarului (dolomita se găseşte în cantităţi extrem de mici) şi pentru acoperirea tuturor pierderilor termice este obţinută din reacţia exotermă de ardere a cocsului.

Coborînd în cuptor, calcarul întîlneşte gazele fierbinţi pe care le răceşte, iar el se încălzeşte şi se usucă. Aceste procese au loc în zona numită de încălzire, din cuptor. În zona următoare, la temperaturi mai mari de 900 °C are loc „arderea", disocierea calcarului. În continuare, la partea de jos a cuptorului, numită zona de răcire, are loc răcirea varului şi preîncălzirea aerului pe seama căldurii varului.

8) **Stingerea varului.** Varul obţinut în cuptoarele de var este transportat într-un siloz, din care, prin intermediul unui alimentator reglabil, este introdus în toba de dizolvare (un cilindru rotativ, lung de circa 15 m şi cu $\varnothing = 2{,}5$ m). Pe la acelaşi capăt al tobei se introduce şi apa, încălzită cu aburul degajat din tobă, ca urmare a reacţiilor exoterme:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2; \qquad \Delta H = -16{,}0 \text{ kcal/mol},$$

$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2; \qquad \Delta H = -4{,}45 \text{ kcal/mol}.$$

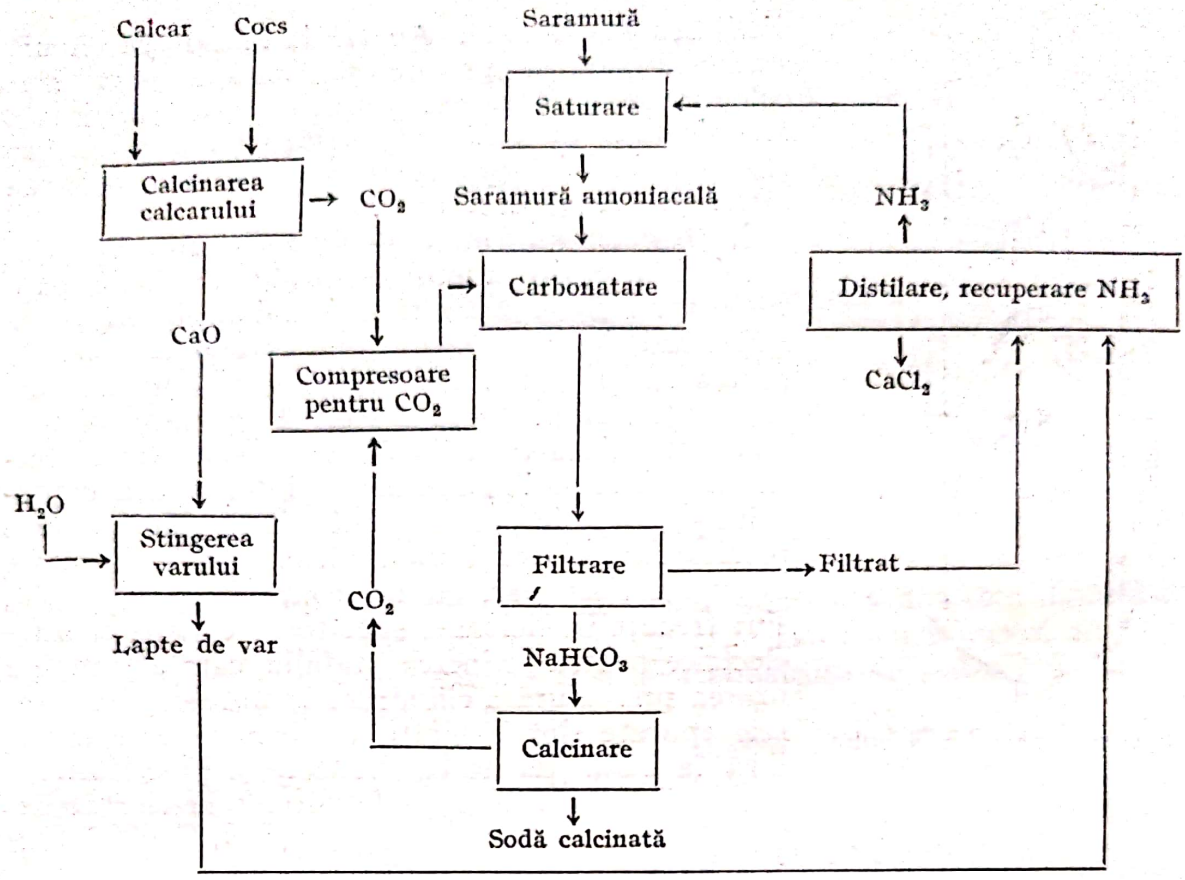


Fig. 172 Schema de circulație a materialelor la fabricarea sodei prin procedeul amoniacal.

Laptele de var format, care iese din tobă pe la cealaltă extremitate, trece printr-un separator cu ciur și unul cu site și se colectează într-o pîlnie, din care, prin cădere liberă, trece într-un rezervor prevăzut cu agitator. Din acesta este refulat cu o pompă în instalațiile pentru recuperarea amoniacului.

Părțile de var nearse, insolubile în apă, se separă pe site.

În rezumat, procedeul amoniacal pentru fabricarea sodei poate fi redat în următoarea schemă de circulație a materialelor (figura 172):

Carbonatul de sodiu anhidru Na_2CO_3, „soda calcinată", rezultat în procedeul amoniacal, se prezintă sub forma unui praf alb, amorf și opac, cu greutatea specifică 0,5 kg/dm³, solubil în apă cu degajare de căldură. Din soluțiile apoase cristalizează $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

Soluțiile apoase de sodă au reacție alcalină, datorită hidrolizei:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH.$$

Soda calcinată se expediază în saci de hîrtie de 50 kg sau în cutii de 2 kg (pentru uzul gospodăresc).

Întrebuințările cele mai importante ale sodei sînt: în industria sticlei, industria textilă pentru înălbit, vopsitorii pentru alcalinizarea fibrelor, la

epurarea apelor, fabricarea prafurilor de spălat în siderurgie şi la fabricarea sodei caustice.

9) **„Soda densă".** Soda calcinată obişnuită, avînd o greutate volumetrică mică (0,5 kg/dm³) şi o granulaţie de 0,1—0,2 mm măreşte apreciabil costul ambalajului, manipulărilor, transportului şi mai ales pierderile la utilizare. De aceea se produce astăzi aşa-numita sodă densă sau sodă grea, care are o greutate volumetrică de 0,8—1 kg/dm³ şi o granulaţie de 0,2—2 mm

Densificarea sodei uşoare constă în stropirea ei cu o anumită cantitate de apă, pentru a se obţine granule de monohidrat. Acestea sînt apoi uscate şi cernute, pentru a se obţine fracţiunile cu granulaţia cerută la locul de utilizare. După o metodă mai recentă, care pare a fi mai economică, compactizarea sodei se realizează cu ajutorul unor prese cu valţuri.

Ţara noastră este o importantă producătoare şi exportatoare de sodă. Producţia de sodă calcinată, care în anul 1970 a fost de 582 000 t, este asigurată de Uzinele de la Ocna-Mureş a căror capacitate de producţie a fost mărită de la 50 000 t/an, cît a fost în 1938, la peste 350 000 t/an şi de Uzina de la Govora. Mai mult de jumătate din producţia de sodă este destinată exportului (în 1970 s-au exportat 323 000 t).

În uzinele noastre de sodă întregul proces tehnologic este condus centralizat la nivelul secţiilor de fabricaţie cu ajutorul aparatelor de telecomandă, ceea ce asigură o desfăşurare uniformă şi continuă a procesului tehnologic.

3. FABRICAREA BICARBONATULUI DE SODIU

Bicarbonatul de sodiu (carbonatul acid de sodiu) $NaHCO_3$, rezultat ca produs intermediar la fabricarea sodei, nu este un produs utilizabil, deoarece conţine încă impurităţi. Bicarbonatul de sodiu pur se fabrică, în cadrul uzinelor de sodă, din sodă calcinată. Procesul tehnologic constă în dizolvarea sodei în apă, cînd carbonatul de sodiu se dizolvă, iar impurităţile mecanice şi hidroxidul de fier rămîn în suspensie. Prin filtrare în filtre-prese se separă soluţia curată de carbonat de sodiu şi se tratează cu bioxid de carbon (40%) într-o coloană de carbonatare. Bioxidul de carbon este în prealabil purificat de hidrogenul sulfurat şi de bioxidul de sulf, prin spălare cu apă şi leşie de bicarbonat.

Bicarbonatul de sodiu precipitat, ca urmare a reacţiei:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3$$

este separat prin centrifugare, spălat cu apă pe centrifugă şi uscat într-un uscător în curent de aer.

După puritate, bicarbonatul de sodiu este folosit ca neutralizant în industria chimică, generator de bioxid de carbon în extinctoarele cu spumă, praf de copt în alimentaţie (descompunîndu-se la 80 °C), în farmacie etc.

Scanned with OKEN Scanner

4. FABRICAREA SILICATULUI DE SODIU

Silicatul de sodiu este o combinaţie în diferite proporţii între bioxidul de siliciu şi oxidul de sodiu.

Obişnuit se fabrică două sorturi: silicatul cu raportul $Na_2O/SiO_2 = 1/2$ alcalin şi silicatul cu raportul $Na_2O/SiO_2 = 1/3$, mai neutru.

Materiile prime sînt soda calcinată şi nisipul cuarţos. Procesul tehnologic se bazează pe următoarele reacţii, care au loc în timpul topirii amestecului de sodă calcinată şi nisip:

$$Na_2CO_3 + 2SiO_2 = Na_2O \cdot 2SiO_2 + CO_2$$

sau

$$Na_2CO_3 + 3SiO_2 = Na_2O \cdot 3SiO_2 + CO_2$$

Soda şi nisipul, dozate cu ajutorul unor cîntare automate, sînt amestecate şi introduse în cuptor (încălzit cu gaze arse) în zona cea mai caldă. În primele minute după încălzirea şarjei începe degajarea gazelor, care provoacă „fierberea" masei topite ce are o temperatură de 1 250—1 350 °C. Totodată se formează oxid de sodiu care acţionează asupra bioxidului de siliciu, formînd silicat mai mult sau mai puţin alcalin, în funcţie de cantitatea de nisip conţinută în şarjă.

Flacăra din cuptor este astfel reglată, încît să bată cît mai mult zona de evacuare.

Materiile prime se introduc în cuptor în şarje, iar silicatul de sodiu se evacuează continuu în vînă subţire, printr-un gît plasat la partea din faţă a cuptorului, care asigură timpul de staţionare în cuptor, necesar topirii materialului. Silicatul de sodiu se scurge într-un vagonet, care după umplere se lasă să se răcească. După solidificare se scot laturile vagonetului şi materialul este răsturnat în haldă. În timpul răcirii blocul de silicat crapă, fărîmiţîndu-se.

„Silicatul de sodiu lichid" se obţine prin dizolvarea silicatului de sodiu solid în apă în autoclave (încălzite cu abur la 6 at). Soluţia este lăsată într-un decantor, timp de 48—56 ore, pentru decantarea suspensiilor. Dacă soluţia nu se limpezeşte, se filtrează prin filtre-presă.

Soluţiile rezultate din silicatul solid, cu raportul $Na_2O/SiO_2 = 1/3$, se livrează cu o densitate de 1,357 — 1,410, iar soluţiile rezultate din silicatul solid cu raportul $Na_2O/SiO_2 = 1/2$ sînt concentrate pînă ajung la densitatea 1,673—1,710.

O parte din silicatul de sodiu lichid, cu raport molecular Na_2O/SiO_2 de 3/1, este folosit la fabricarea silicagelului, utilizat ca adsorbant (pag. 135). La fabricarea silicagelului se trece prin faza intermediară de silicasol, care conţine acid silicic. Formarea acidului silicic are loc la tratarea soluţiei de silicat de sodiu cu acizi minerali sau prin trecerea ei peste schimbători de ioni (forma *H*).

$$Na_2O \cdot SiO_2 + 2H^+ = H_2O \cdot SiO_2 + 2Na^+.$$

Scanned with OKEN Scanner

Silicagelul rezultat se usucă în etuve încălzite cu gaze arse pînă la 200 °C. Produsul uscat, silicagelul, se sfărîmă pentru a se obține granule de 2—7 mm și se cerne.

5. FABRICAREA SODEI CAUSTICE

Hidroxidul de sodiu (soda caustică) nu se găsește liber în natură și multă vreme s-a fabricat numai prin caustificarea sodei. În prezent, în țara noastră, se folosesc următoarele procedee industriale de fabricare a sodei caustice:

— Procedeul chimic — prin caustificare —.

— Procedee electrochimice
- cu catod lichid (Hg)
- cu catod solid (Fe) (cu diafragmă)

a. Fabricarea sodei caustice prin procedeul caustificării

Caustificarea carbonatului de sodiu cu var se bazează pe următoarea reacție reversibilă:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2NaOH + CaCO_3; \quad \Delta H = -3{,}05 \text{ kcal.}$$

Echilibrul de reacție depinde de raportul dintre solubilitatea carbonatului de calciu și a hidroxidului de calciu sau de raportul dintre ionii OH^- și CO_3^{2-} din soluție. Teoretic și practic s-a demonstrat că pentru conversii cît mai mari soluția trebuie să fie cît mai concentrată în ioni OH^- și cît mai săracă în ioni CO_3^{2-}. Astfel, lucrînd cu soluții de sodă diluate inițial (200 g/l) se realizează o conversie avansată (94—95%) a carbonatului de sodiu în hidroxid de sodiu, dar se obțin soluții diluate de hidroxid de sodiu (14%).

În acest procedeu se folosește fie sodă calcinată care se dizolvă, fie leșie de sodă, obținută prin descompunerea termică pe cale umedă a bicarbonatului de sodiu brut în fabricația sodei amoniacale (pag. 240).

Procesul de fabricație cuprinde următoarele faze: caustificarea soluției de carbonat de sodiu, separarea carbonatului de calciu de leșia de hidroxid de sodiu, concentrarea leșiei și topirea hidroxidului de sodiu.

1) **Caustificarea** are loc în tobe, prin stingerea varului cu soluție de carbonat de sodiu. Leșia de sodă caustică, care conține în suspensie carbonat de calciu, este trimisă pe la partea superioară într-un caustificator

cilindric vertical, prevăzut cu agitator, în care reacția de caustificare continuă. Leșia tulbure, care părăsește caustificatorul pe la partea inferioară, este încălzită și trimisă în decantorul de nămol (de $CaCO_3$). După separare, soluția clară de hidroxid de sodiu este trimisă în instalația de evaporare. Nămolul este spălat pentru recuperarea hidroxidului de sodiu rămas în masa de nămol, iar soluția rezultată este trimisă la decarbonator.

2) **Concentrarea** soluției de hidroxid de sodiu cuprinde trei etape:

— evaporarea leșiei diluate, de la concentrația de 14% la o concentrație de 37% NaOH, cu ajutorul evaporatoarelor multiple cu țevi, care funcționează sub presiune (de circa 7 at). Leșia concentrată de 37% se destinde, cînd o parte din apă se evaporă fără încălzire din afară, concentrația leșiei crescînd pînă la 45%;

— separarea sărurilor, care cristalizează în urma concentrării pînă la 45%, ca: sulfatul de sodiu, carbonatul de sodiu și clorura de sodiu. Aceste impurități sînt separate prin decantare și scoase astfel din circuitul evaporatoarelor;

— evaporarea sub vid (secundară) a soluției liberă de săruri, în evaporatoare care folosesc aburul secundar, rezultat în prima etapă de evaporare (primară). Soluția ajunge la o concentrație de 73%.

3) **Topirea sodei caustice.** Leșia conținînd încă circa 25% apă este concentrată cu foc direct în căldări de fontă, deschise, temperatura topiturii ajungînd la 540°C. Căldările, formînd baterii compuse din 8—9 unități, sînt așezate în cascadă, încît leșia trece dintr-o căldare în alta prin cădere de nivel (la primele trei) sau la același nivel, cînd soluția este circulată cu ajutorul unor sifoane legate la pompele de vid. Începînd cu căldarea a patra temperatura începe să scadă ajungînd în ultima căldare la 330°

Cu temperatura de 330°C și cu o concentrație de 97%, soda caustică curge printr-un dispozitiv de umplere în butoaie de tablă (de 100 sau 400 kg) care sînt bine închise sau pe dispozitivul de fabricat solzi. Acest dispozitiv constă dintr-un cilindru de oțel, răcit în interior cu apă, ce se rotește într-o cuvă cu sodă caustică topită. Soda aderă pe suprafața cilindrului, formînd o pojghiță subțire, care la răzuirea de către un cuțit se rupe formînd bucățele de circa 10 mm^2, numite solzi.

Soda caustică sub formă de solzi este mai ușor de manipulat, folosirea ei reducînd posibilitatea accidentelor.

Procesul de fabricare a sodei prin caustificare este reprezentat în schema de circulație a materialelor din figura 173.

Soda caustică obținută prin acest procedeu are un conținut de 93—98% NaOH, 2,5—1,5% Na_2CO_3 și 2,0—0,5% NaCl. Este de culoare albă, cu nuanțe albăstrui. Greutatea specifică variază între 1,95 și 2,13 g/cm^3. Punctul de topire este de 318°C, iar cel de fierbere 1 390°C.

Soda caustică se folosește la fabricarea săpunului, a aluminei din bauxită, a fenolului și naftolilor, la rafinarea produselor petroliere etc.

Scanned with OKEN Scanner

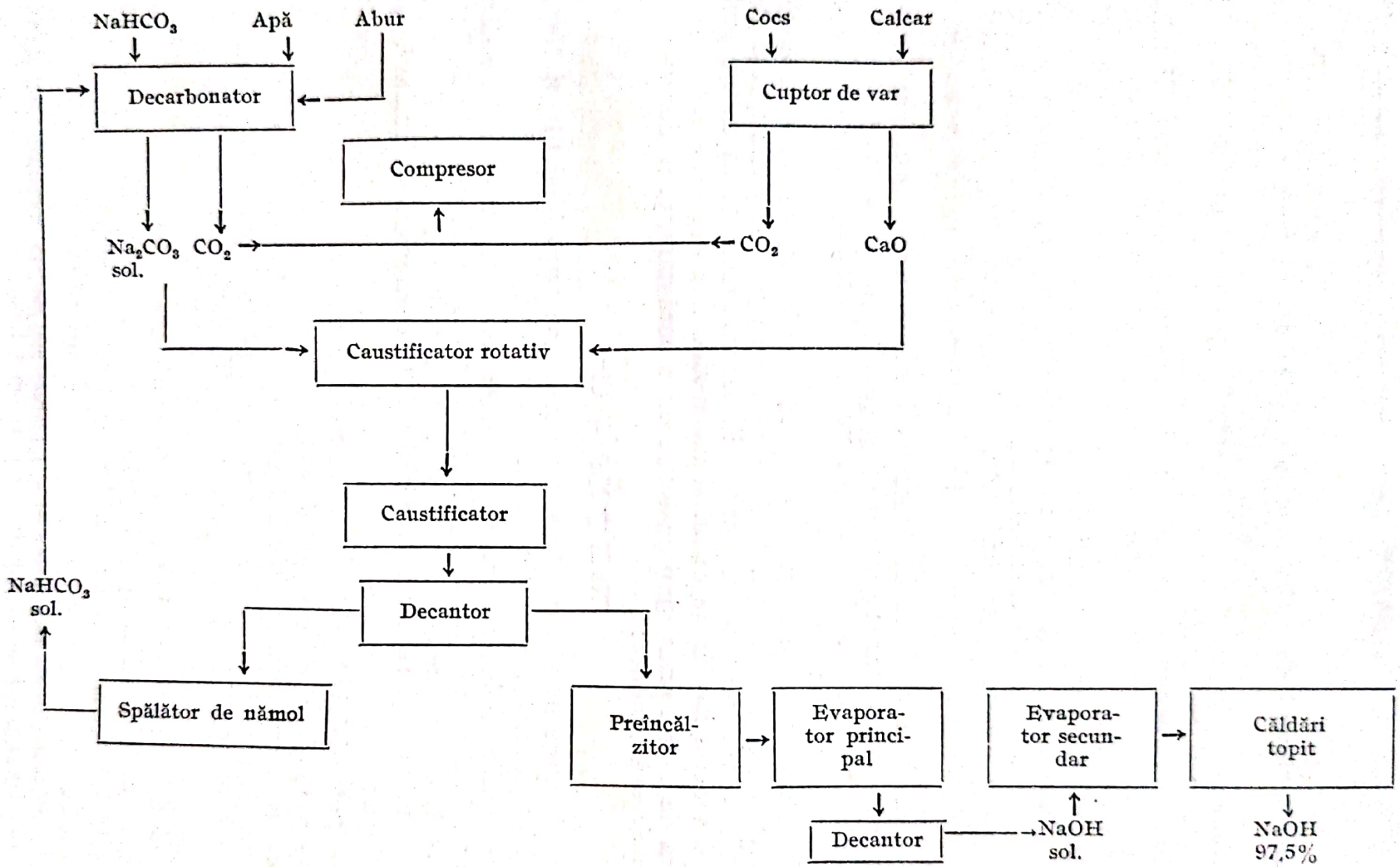


Fig. 173. Schema circulației materialelor la fabricarea sodei prin caustificare.

Scanned with OKEN Scanner

b. Electroliza clorurii de sodiu în celule cu catod de mercur

Prin *electroliza clorurii de sodiu* în soluție apoasă se produce hidroxid de sodiu, clor și hidrogen.

Metodele electrochimice de obținere a hidroxidului de sodiu, clorului și hidrogenului au început să fie folosite la sfîrșitul secolului trecut, mai ales în scopul producerii hidroxidului de sodiu. Clorul era un produs secundar, utilizat la fabricarea clorurii de var, la albirea hîrtiei și țesăturilor de bumbac. Odată cu dezvoltarea industriei chimice organice, clorul este utilizat în cantități mereu crescînde în sinteza unor produse organice, ca: solvenți, mase plastice, insecticide etc. Astăzi, peste 60% din producția mondială de clor se utilizează în sinteza organică. Clorul a devenit produsul principal.

Fabricarea sodei caustice, a clorului și hidrogenului prin electroliză cuprinde următoarele faze: prepararea și purificarea saramurii, electroliza, concentrarea, topirea și ambalarea hidroxidului de sodiu, uscarea și lichefierea clorului (v. anexele 2 și 4).

Soluțiile de clorură de sodiu se obțin la uzinele clorosodice prin dizolvarea clorurii de sodiu în apă. Înainte de a fi supuse electrolizei, soluțiile de clorură de sodiu sînt supuse purificării, pentru îndepărtarea cu ajutorul varului și sodei a ionilor de calciu și magneziu.

Clorura de sodiu, sarea unui acid tare cu o bază tare, prin dizolvare în apă se ionizează complet:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

Soluțiile apoase de clorură de sodiu conțin, pe lîngă ionii Cl^- și Na^+, și ionii OH^- și H_3O^+, proveniți din disocierea apei.

Prin electroliza soluției apoase de clorură de sodiu, teoretic, are loc descărcarea la anod a ionilor Cl^- și OH^- și la catod a ionilor Na^+ și H_3O^+; practic însă, descărcarea ionilor depinde de condițiile de electroliză care determină valorile și raportul potențialelor de descărcare ale ionilor[1].

Notînd cu:

E_{Cl} — potențialul de electrod al clorului, iar cu

E_{Na} — potențialul de electrod al sodiului,

tensiunea de descompunere necesară este egală cu diferența potențialelor de electrod, la care se adaugă supratensiunea. Dintr-o soluție de mai mulți ioni se vor descărca ionii cu potențialele (negative și pozitive) mai mici.

Conducînd procesul de electroliză al soluției de clorură de sodiu pe electrozi reversibili, diferența algebrică a potențialelor electrozilor dă valoarea teoretică necesară pentru descompunere clorurii de sodiu.

---

[1] Problemele teoretice ale electrochimiei sînt tratate mai pe larg în lucrarea: G. Niac *Chimie fizică*. București. Editura didactică și pedagogică 1966.

Potenţialele reversibile pentru clor şi hidrogen au valorile:

$$E_{Cl} = 1{,}332 \text{ V},$$

$$E_{H} = 0{,}836 \text{ V}.$$

Tensiunea teoretică de descompunere a clorurii de sodiu (la 25°C) va fi:

$$E = E_{Cl} - E_{H} = 1{,}332 - (-0{,}836) = 2{,}168 \text{ V}.$$

Tensiunea teoretică de descompunere a soluţiei de clorură de sodiu se poate calcula şi cu ajutorul ecuaţiei lui G i b b s- H e l m h o l t z. Din calcule, prin procedeul cu catod de mercur rezultă o tensiune de descompunere de 3,271 V, mai mare cu aproximativ 1 V decît prin procedeul cu diafragmă, cu catod din fier (2,172 V).

La electroliza soluţiei de clorură de sodiu în condiţii de reversibilitate ar trebui să se obţină la anod oxigen şi nu clor, deoarece potenţialul reversibil de formare pentru oxigen este mult mai mic decît cel pentru clor. Însă din cauza unei *supratensiuni* mari a oxigenului pe anod este posibilă o degajare aproape exclusivă a clorului.

Supratensiunea depinde de materialul din care sînt executaţi electrozii, creşte cu creşterea densităţii de curent şi scade cu creşterea temperaturii.

Cantitatea reală de produse obţinute prin electroliză a este totdeauna mai mică decît cea teoretică (calculată cu ajutorul legii lui F a r a d a y) a_1; de aceea, randamentul η dat în procente în funcţie de curent:

$$\eta = \frac{a}{a_1} \cdot 100,$$

este întotdeauna mai mic decît 100.

Procesul de electroliză în procedeele cu catod de mercur decurge în două stadii — în două aparate independente (fig. 174) — electrolizorul A şi aparatul de descompunere a amalgamului B.

La electrozi au loc următoarele procese de bază:

— *La anod*: descărcarea ionilor de clor.

$$2Cl^- - 2e = Cl_2.$$

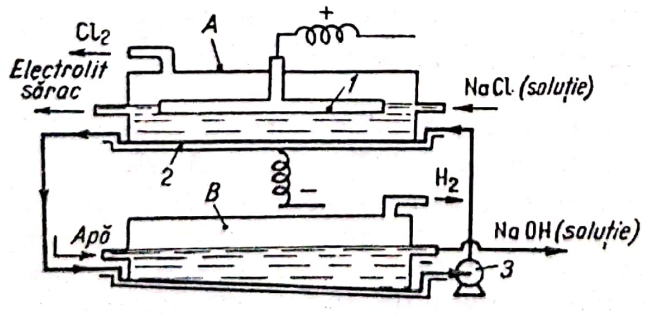


Fig. 174. Schema electrolizorului cu catod de mercur.

În afară de acest proces, la o bazicitate ridicată a electrolitului mai poate avea loc şi descărcarea ionilor OH^-:

$$4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2.$$

Oxigenul reacţionează cu grafitul din care este confecţionat anodul şi formează bioxid de carbon. Pentru evitarea acestui proces se lucrează cu clorură de

sodiu, de concentraţii cît mai mari posibil, care să asigure o concentraţie mare a ionilor Cl^- faţă de aceea a ionilor OH^-. Debitul saramurii în electrolizor este astfel ales, încît concentraţia NaCl în saramură săracă ce iese din el să nu fie sub 265—270 g/l.

Creşterea bazicităţii electrolitului se datoreşte proceselor secundare de la catod, care decurg cu degajare de H_2 şi formare de NaOH.

— *La catod:* descărcarea ionilor Na^+ şi formarea amalgamului de sodiu.

$$Na^+ + e + n\,Hg \rightarrow Na \cdot n Hg.$$

Faţă de catodul de mercur, hidrogenul are o supratensiune mare (care, în funcţie de densitatea de curent, variază de la 1,066 pînă la 1,108 V), iar formarea amalgamului decurge cu o însemnată degajare de energie. Acestea fac ca potenţialul de descărcare a sodiului pe catodul de mercur să fie mai mic decît cel al hidrogenului şi să se descarce numai ionii de Na^+.

Amalganul format, a cărui concentraţie variază între 0,10 şi 0,15% Na, trece în baia (pila) de descompunere, unde este descompus cu apă la 70—105°, formîndu-se leşie de sodă caustică şi hidrogen.

$$Na \cdot n Hg + H_2O = NaOH + 1/2H_2 + n Hg.$$

Dintre diferitele tipuri de electrolizoare cu mercur, cele mai utilizate sînt cele cu catod orizontal de mercur (fig. 179). Corpul electrolizorului *A* este executat din oţel, cu pereţii laterali cauciucaţi. Descompunătorul *B*, executat tot din oţel, are aceeaşi lungime cu electrolizorul *A* şi este aşezat paralel cu el. Anozii de grafit *1* sînt montaţi la 6—10 mm de fundul electrolizorului. Datorită unei mici înclinări a fundului electrolizorului, mercurul *2* curge într-un strat subţire. În electrolizor, paralel cu mercurul, circulă saramura, cu o concentraţie de 305—310 g/l NaCl. Clorul format la anozi se evacuează prin conducte cauciucate, iar amalgamul de sodiu format la catod curge împreună cu mercurul în descompunătorul *B*, care are o înclinare inversă decît a electrolizorului; aceasta permite scurgerea mercurului spre pompa *3*, care îl recirculă.

Leşia de hidroxid de sodiu (de 35—65%) curge din pilă în rezervoare. Hidrogenul degajat intră în conducta colectoare.

Saramura care iese din electrolizor, după declorurare şi îndepărtarea mercurului dizolvat, se saturează cu sare solidă, se purifică şi se reintroduce în electrolizoare.

Tensiunea în electrolizor este de 3,8—4,2 V, intensitatea curentului 10 000 — 100 000 A, iar densitatea de curent 2 000 — 3 000 A/m^2.

Leşiile de hidroxid de sodiu provenite prin electroliza în celule cu catod de mercur, avînd o mare puritate şi concentraţii mari, se pot utiliza ca atare fără altă prelucrare; ele sînt transportate în cisterne. Din aceleaşi motive şi concentrarea şi topirea hidroxidului de sodiu este uşoară în comparaţie cu concentrarea hidroxidului de sodiu provenit în procedeele cu diafragmă.

Scanned with OKEN Scanner

c. Electroliza clorurii de sodiu în celule cu diafragmă

La celulele cu diafragmă anodul este din grafit, iar catodul din fier. Principalele reacţii de electrod care au loc în procesul de electroliză se pot exprima prin următoarele ecuaţii:

— *La anod:* $2Cl^- - 2e = Cl_2$

Procesul este identic cu cel petrecut în celulele cu catod de mercur. La anod are loc şi procesul secundar de descărcare a ionilor OH^-:

— *La catod:* $4OH^- - 4e = 2H_2O + O_2.$

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-.$$

Potenţialul de descărcare al hidrogenului în mediu bazic este mult mai mic decît al sodiului, din această cauză ionii Na^+ nu se descarcă la catod. Are loc însă formarea hidrogenului din moleculele de apă. Ionii Na^+ rămîn în soluţie în echilibru cu ionii OH^-, cu care formează hidroxid de sodiu.

În procedeele celulelor cu diafragmă, spaţiul anodic se separă de cel catodic printr-o diafrgmă (perete poros din azbest), care permite trecerea ionilor, însă împiedică trecerea soluţiilor şi a gazelor ce se formează la electrozi.

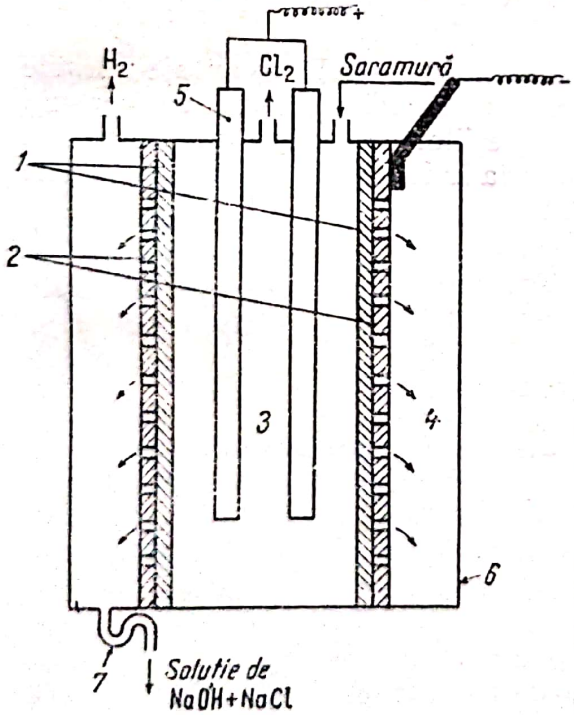


Fig. 175. Schema electrolizorului cu diafragmă verticală.

Soluţia de clorură de sodiu trece continuu prin diafragmă din spaţiul anodic spre cel catodic, ceea ce împiedică trecerea inversă a ionilor OH^- de la catod spre anod şi deci reacţia acestora cu clorul, care ar da naştere la produşi secundari.

Cele mai răspîndite electrolizoare sînt cele cu diafragmă verticală, de formă cilindrică (fig. 175). O astfel de celulă este constituită din diafragma *1*, care aderă perfect la catodul din plasă de sîrmă de fier *2* şi care separă spaţiul anodic *3* de spaţiul catodic *4*. Anodul *5* se găseşte la o distanţă de cîţiva milimetri de diafragmă. Anodul, catodul şi diafragma sînt montate într-un cilindru de oţel *6*, cu fund plat.

Celula se alimentează continuu cu soluţie de clorură de sodiu concentrată (prealabil purificată) prin spaţiul anodic, iar soluţia de hidroxid de sodiu

(cu 10—12% NaOH), conţinînd şi clorură de sodiu (18%), se scurge în aceeaşi măsură din spaţiul catodic prin sifonul 7. Durata de funcţionare a diafragmei depinde de puritatea saramurii şi de calitatea anozilor. Pentru a putea fi menţinută capacitatea de filtrare a diafragmei (care se reduce în timp), se măreşte nivelul hidrostatic al saramurii în celulă.

Electrolizoarele lucrează în baterie, fiind aşezate în serie. Fiecare baterie se compune din 60—70 electrolizoare. Tensiunea curentului la bornele electrolizorului este de 3,3—3,8 V. Intensitatea curentului 1 000 A. Densitatea curentului pe diafragmă 700 A/m². Consumul de curent este de 2 500 kwh pentru o tonă de hidroxid de sodiu şi de 3 300 kwh pentru o tonă de clor.

Soluţiile de hidroxid de sodiu care conţin şi sare sînt evaporate în evaporatoare multiple cu dublu şi cu triplu efect. Solubilitatea clorurii de sodiu scade cu creşterea concentraţiei hidroxidului de sodiu, din care cauză cristalizează. Clorura de sodiu se separă prin filtrare. Concentrarea leşiilor se face în trei faze, la concentraţiile succesive de : 25—30%, 50% şi 72—73% NaOH.

d. Comparaţie între procedeele de electroliză cu catod de mercur şi cu diafragmă

Comparînd investiţiile şi cheltuielile de producţie ale instalaţiilor care produc sodă caustică, clor şi hidrogen prin cele două procedee, se constată că acestea sînt identice.

Procedeul cu catod de mercur prezintă următoarele avantaje : leşiile de sodă au concentraţii mari (pînă la 65%) şi deci necesită un consum mic de căldură pentru evaporare ; puritatea leşiilor este mare (conţin numai circa 0,1 % NaCl), din care cauză se pot utiliza în industria mătăsii artificiale (în care nu se poate utiliza soda obţinută prin caustificare sau prin electroliză cu diafragmă) ; amalgamul de sodiu se poate folosi direct la fabricarea unor produse anorganice.

Ca dezavantaje ale procedeului cu catod de mercur se menţionează : consum ridicat de mercur 0,2—0,3 kg/t NaOH ; există pericolul permanent al intoxicaţiilor cu mercur ; necesită saramură foarte pură, iar instalaţiile nu pot fi alimentate cu saramură obţinută direct în saline (ca în cazul procedeului cu diafragmă).

În ţara noastră există instalaţii de electroliză după procedeul cu catod de mercur la Combinatul Chimic Tîrnăveni, Uzinele Chimice Turda, Combinatul Chimic Bor-

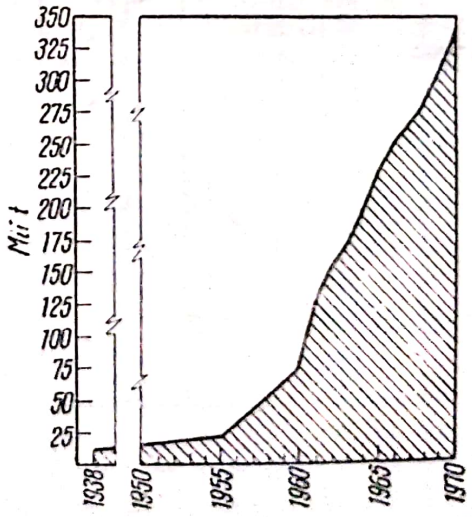


Fig. 176. Creşterea producţiei de sodă caustică.

zeşti şi Combinatul chimic Rîmnicu-Vîlcea, iar instalaţii după procedeul celulelor cu diafragmă la Combinatul Chimic Borzeşti.

În figura 176 este reprezentată creşterea producţiei de sodă caustică din ţara noastră.

6. LICHEFIEREA CLORULUI

Clorul rezultat la electroliza clorurii de sodiu se prelucrează pe loc în acid clorhidric şi în derivaţi cloruraţi sau se lichefiază pentru a putea fi transportat uşor şi economic.

Clorul este un gaz care se lichefiază uşor la temperatura obişnuită şi la presiunea de 6 at sau la temperatura de —33,9 °C şi presiunea atmosferică. Temperatura lui critică este 146 °C.

Lichefierea clorului se realizează prin următoarele procedee:

— *Comprimare fără răcire*, procedeu care necesită utilaj simplu, fără instalaţii de răcire, dar care foloseşte un compresor în două trepte, calculat pentru o presiune de 9—10 at (destul de scump).

— *Răcire fără comprimare*, procedeu care prezintă avantajele lipsei presiunii pe conductele de legătură şi a pierderilor de clor datorită neetanşeităţii, dar necesită o instalaţie frigorifică scumpă, care să asigure o temperatură de —50 °C.

— *Răcire sub presiune*, procedeu combinat (care foloseşte presiuni de 3—4 at şi temperaturi cuprinse între 10 şi 15 °C) cel mai răspîndit, deoarece foloseşte o presiune mică şi o temperatură scăzută uşor de atins cu ajutorul instalaţiilor frigorifice cu amoniac. După acest procedeu, clorul produs în celulele de electroliză la temperatura de lucru de 60—70 °C, fiind saturat cu vapori de apă (112 g apă/1 kg Cl_2) şi conţinînd bioxid de carbon, hidrogen şi aer, este în prealabil purificat.

Este necesară îndepărtarea apei, deoarece aceasta reacţionează cu clorul dînd acid hipocloros şi clorhidric, produse ce corodează instalaţiile şi ambalajele din oţel.

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HClO + HCl$$

O parte din apă (60—70%), rezultată în urma condensării în răcitoare, se îndepărtează sub formă de apă de clor, restul de apă (pînă la un conţinut de 0,5 g/1 kg Cl_2 se îndepărtează în tunuri de material ceramic, în care clorul circulă în contracurent cu acid sulfuric concentrat.

Clorul uscat este comprimat de un compresor în două etaje[1] la 3—4 at; după comprimare trece printr-un separator de picături în serpentina unui răcitor în care se răceşte la 10—15 °C şi se lichefiază. Clorul lichid este încărcat în butelii, în cisterne (de 15 t) sau în rezervoare de depozitare. Clorul

[1] Ungerea cilindrilor compresorului se face cu acid sulfuric, de concentraţie 96—98%.

Scanned with OKEN Scanner

nelichefiat în condensator, împreună cu urme de aer, hidrogen și bioxid de carbon se utilizează la fabricarea clorurii de var sau în alte scopuri.

Clorul se utilizează la fabricarea acidului clorhidric, a clorurii de var, hipocloritului de calciu și de sodiu, cloritului de sodiu, cloratului de potasiu și sodiu, clorurii de amoniu, în sinteze organice la obținerea de insecticide, coloranți, solvenți etc., la albirea textilelor și hîrtiei, precum și la sterilizarea apei potabile.

7. PURIFICAREA HIDROGENULUI

Hidrogenul rezultat din electrolizoare cu concentrație de peste 99% este saturat cu vapori de apă și în aceste condiții mai conține anumite cantități de leșie sub formă de ceață și 0,2 — 1% azot și oxigen. Hidrogenul obținut prin electroliza cu catod de mercur conține și cantități mici de vapori de mercur.

Purificarea și răcirea hidrogenului se realizează în turnuri de răcire prin stropire cu apă. Îndepărtarea mercurului se realizează în absorbere cu cărbune activ. Hidrogenul răcit și purificat se comprimă la 0,5 — 1 at și se trimite în colectorul general al uzinei, de unde este distribuit la consumatorii din uzină sau se îmbuteliază și se expediază (în cantități mici).

Hidrogenul se utilizează la fabricarea acidului clorhidric, la hidrogenări (ca aceea a acizilor grași la alcooli grași), iar uneori este ars sau trimis în atmosferă.

8. FABRICAREA ACIDULUI CLORHIDRIC

Fabricarea acidului clorhidric se realizează prin următoarele procedee:

— acțiunea acidului sulfuric asupra clorurii de sodiu;

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + HCl$$

— ca produs secundar la clorurarea compușilor organici;

$$RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl$$

— sinteză din elemente

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl; \qquad \Delta H = -44 \text{ kcal.}$$

Primul procedeu a avut importanță cînd carbonatul de sodiu se fabrica după procedeul Leblanc, sulfatul și sulfura de sodiu erau produse intermediare, iar acidul clorhidric era un deșeu supărător din care s-a căutat să se recupereze clorul. Astăzi, procedeul se folosește numai cînd

scopul principal este obținerea sulfatului de sodiu și, eventual, fabricarea sulfurii de sodiu prin reducerea acestuia cu cărbune.

Fabricarea compușilor organici ai clorului (monoclorbenzen, hexaclorbenzen, cloroform, tetraclorură de carbon etc.) prin reacții de substituție conduce la cantități mari de acid clorhidric. Acesta este în general impurificat cu compuși organici supuși clorurării sau cu produși de reacție. El poate fi livrat, ca atare, consumatorilor pe care nu îi deranjează conținutul redus de compuși organici.

Procedeul de fabricare pe cale de sinteză a acidului clorhidric constă în arderea hidrogenului în clor după o reacție reversibilă și exotermă.

Reacția se produce rapid la cald (1 000°) sau exploziv sub acțiunea luminii solare. Reacția este fotochimică și decurge după un mecanism în lanț.

$$Cl_2 + h\nu = Cl^* + Cl^*$$

$$Cl^* + H_2 = HCl + H^*$$

$$H^* + Cl_2 = HCl + Cl^*$$

$$Cl^* + H_2 = HCl + H^* \text{ etc.}$$

Clorul și hidrogenul perfect uscate nu reacționează. De asemenea, prezența oxigenului întrerupe lanțul de reacții, probabil în urma combinării lui cu hidrogenul.

La cantitățile stoichiometrice de hidrogen și clor se folosește un mic exces de hidrogen (4—5%), pentru a se evita impurificarea acidului clorhidric gazos cu clor, care în urma dizolvării acidului clorhidric în apă ar da acid hipocloros.

Arderea hidrogenului în clor se realizează în sobe de sinteză, confecționate din cuarț, materiale ceramice sau oțeluri speciale (pentru evitarea coroziunii puternice).

Soba, de formă cilindrică (fig. 177), este prevăzut la partea inferioară cu un arzător, iar la partea superioară se închide cu un capac format dintr-o membrană de siguranță, confecționată din azbest, dimensionată astfel ca să cedeze în caz de explozie. Pentru a putea fi ușor transportat, acidul clorhidric gazos rezultat în soba de sinteză este dizolvat în apă, rezultînd soluții cu concentrații de 26—32%. Procesul de dizolvare (absorbție) depinde de concentrarea acidului clorhidric în gaze, temperatura gazelor, a apei și de suprafața de contact dintre gaze și apă. Soluțiile de acid clorhidric fiind foarte corosive, aparatele de absorbție se execută din : sticlă grafit, cuarț, gresie antiacidă.

În figura 177 este redată schema de principiu a unei instalații de acid clorhidric. Hidrogenul și clorul provenite din celulele de electroliză, în urma purificării, intră în arzătorul *1* al sobei *2*. La pornirea sobei de sinteză se aprinde hidrogenul în aer, iar clorul se introduce numai după ce flacăra arde liniștit. Din soba de sinteză, acidul clorhidric format, iese

Scanned with OKEN Scanner

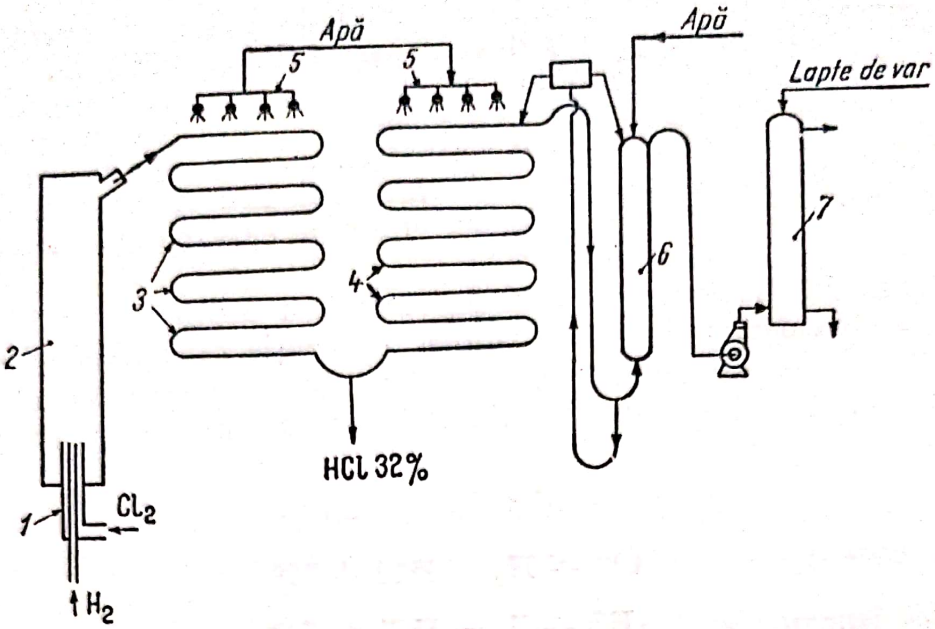


Fig. 177. Instalație pentru sinteza acidului clorhidric.

pe la partea superioară și trece prin serpentinele de răcire *3* și apoi prin cele de absorbție *4*. Serpentinele sînt răcite cu apă cu ajutorul dispozitivelor de răcire cu apă *5*.

Gazele neabsorbite în serpentinele de absorbție trec în turnul de spălare de mare eficacitate *6*, din care sînt preluate de un exhaustor, trecute în turnul de neutralizare *7* cu lapte de var și apoi refulate în atmosferă.

În tunul *6* se introduce apă proaspătă pe la partea superioară; pe la partea inferioară a turnului se scoate acid clorhidric diluat, din care o parte este trecut în serpentinele de absorbție *4*, iar o parte se recirculă în turn. Din serpentinele de absorbție rezultă acid clorhidric de 30—32%, care este trimis la depozit cu ajutorul unui montejus.

În cazul cînd acidul clorhidric este destinat fabricării clorurii de vinil nu se mai face absorbția în apă, ci numai răcirea și uscarea.

Soluțiile de acid clorhidric se depozitează în rezervoare cauciucate și se transportă în damigene de 50 l sau în cisterne de 20—50 m^3.

Toate fabricile de electroliză a clorurii de sodiu din țara noastră posedă și instalații de sinteză a acidului clorhidric.

Acidul clorhidric se utilizează în industria de sinteză organică, de sinteză a sărurilor minerale și în metalurgie la decaparea metalelor la cositorire, zincare și lipire.

Capitolul XI

INDUSTRIA ÎNGRĂŞĂMINTELOR

Îngrăşămintele sînt produse de origine minerală sau organică, care aplicate în stare solidă sau lichidă, în sol, la suprafaţa solului sau pe plante, furnizează elementele nutritive necesare dezvoltării plantelor agricole, cons tribuind la creşterea calitativă şi cantitativă a producţiei agricole.

Elementele nutritive nu se găsesc în scoarţa terestră (fig. 6) în proporţia în care sînt reţinute de plante. Astfel potasiul, fosforul şi sulful, datorită metabolismului plantelor, sînt concentrate de acestea în cantităţi mai mari decît se găsesc în sol. În schimb siliciul şi aluminiul care se găsesc în cantităţi mai mari în sol, în plante se întîlnesc în cantităţi mult mai mici; combinaţiile acestor elemente găsindu-se în sol în stare coloidală, sînt greu absorbite de către plante.

După cantitatea în care se găsesc în organismele vegetale, elementele au fost împărţite în trei grupe:

1) *macroelemente* de la 10^{1} pînă la 10^{-2} % (C, O, H, N, P, K, Ca, Si, S, Mg, Na, Cl, Al, Fe,);

2) *microelemente*, de la 10^{-3} pînă la 10^{-5} % (Mn, B, Sr, Cu, Ti, Zn, Zr, Ba, Bi, F, Rb, Sn, Ni);

3) *ultramicroelemente*, de la 10^{-3} pînă la 10^{-12} % (As, Mo, Co, I, Ge, Pb, Hg, Ag, Au, Ra).

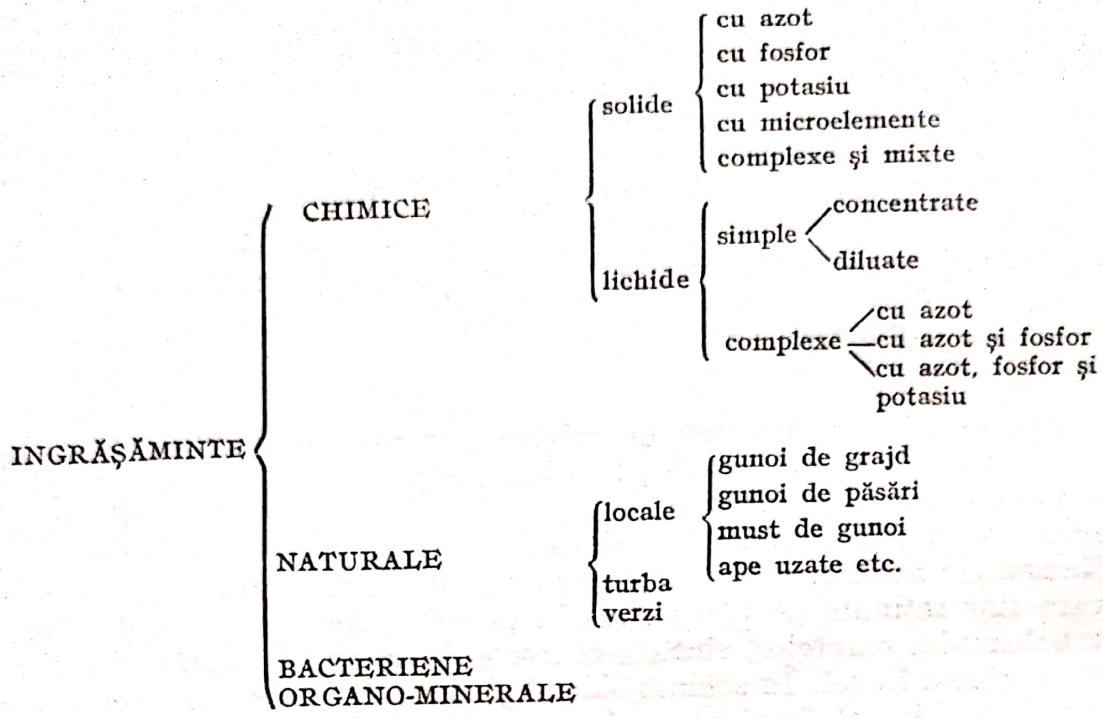
Cele 11 macroelemente formează împreună circa 99,95% din cantitatea totală a elementelor din organismele vii.

În fiecare an, odată cu recolta, se îndepărtează din sol milioane de tone de elemente nutritive. De aceea pentru asigurarea unor recolte bogate este necesară tratarea solului cu elemente nutritive sub formă de îngrăşăminte. Cu toate că solurile conţin în general cantităţi mari din elementele nutritive, totuşi unele dintre ele fiind astfel legate chimic, încît combinaţiile lor nu sînt solubile, nu sînt accesibile rădăcinilor plantelor. Pentru asigurarea de recolte bogate pe lîngă gunoiul de grajd, insuficient, se aplică şi îngrăşăminte industriale (chimice).

Dintre elementele nutritive, strict necesare plantelor trei macroelemente ajung să fie deficitare în sol, N, P, K.

Îngrăşămintele se pot clasifica ţinînd seama de proveniența lor în felul următor:

Scanned with OKEN Scanner



1. FABRICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR CU AZOT

Azotul intrînd în compoziția protidelor, a clorofilei, a alcaloizilor și a unor glucozizi și fosfatide, plantele au nevoie imperioasă de azot. Rocile pe care se formează solul nu conțin azot; azotul din sol este de origină atmosferică. Pentru completarea consumului de azot, scos din sol de plante sau spălat de ape, se folosesc îngrășăminte chimice cu azot. Clasificarea îngrășămintelor cu azot se face ținînd seama de forma în care se găsește azotul legat astfel:

— *îngrășăminte cu azot amoniacal*, cu azotul fie ca *amoniac liber* (anhidru sau în soluție) fie ca *săruri de amoniu*, $(NH_4)_2SO_4$ și $(NH_4)_2CO_3$;

— *îngrășăminte cu azot amidic* cum este *ureea*;

— *îngrășăminte cu azot nitric*, NH_4NO_3, $NaNO_3$, KNO_3, $Ca(NO_3)_2$.

NH_4NO_3 conține atît azot amoniacal cît și azot nitric. KNO_3 este un îngrășămînt binar.

a. Amoniacul

Amoniacul este cel mai bogat îngrășămînt cu azot (82,25% N). Îngrășarea solurilor cu azot sub formă de amoniac este eficientă economic deoarece prețul de cost al azotului din amoniac este jumătate din prețul azotului din azotatul de amoniu. Nu mai sînt necesare în cazul folosirii amoniacului instalațiile de oxidare la acid azotic și cele de fabricare a azotatului de amoniu.

Amoniacul se poate aplica ca îngrăşământ lichid sub trei forme: anhidru, soluţie şi ca amoniacaţi.

Amoniacul anhidru prezintă avantajul unui conţinut ridicat de azot dar şi dezavantajul necesităţii depozitării lui la presiune. De asemenea, cu toate că se folosesc dispozitive speciale care injectează amoniacul în sol la adîncimi de 15—20 cm, au loc pierderi de 30—50%.

Amoniacul în soluţie apoasă 20—25%, este numit apă amoniacală.

Amoniacaţii sînt ape amoniacale în care s-au mai dizolvat şi săruri cu azot ca NH_4NO_3, $Ca(NO_3)_2$ sau uree, avînd un conţinut total de azot de 38%. Aplicarea amoniacaţilor pune probleme de coroziune.

Datorită greutăţilor întîmpinate la aplicarea amoniacului anhidru şi a amoniacaţilor, răspîndirea cea mai mare o are apa amoniacală.

Utilizarea îngrăşămintelor lichide cu azot prezintă dificultatea depozitării, deoarece industria produce îngrăşăminte tot timpul anului, în timp ce agricultura le administrează de două ori pe an, toamna şi primăvara.

b. Ureea

Ureea se fabrică în cadrul uzinelor complexe de produse cu azot din amoniac sintetic şi bioxid de carbon rezidual, rezultat la purificarea gazului de sinteză a amoniacului.

Sinteza ureei are loc în două faze:

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftarrows C(=O)(ONH_4)(NH_2) \quad ; \qquad \Delta H = -39 \text{ kcal}$$

$$C(=O)(ONH_4)(NH_2) \rightleftarrows C(=O)(NH_2)_2 + H_2O$$

În prima fază se formează carbamatul de amoniu. Studiile de cinetică a acestei reacţii reversibile şi exoterme au arătat că la circa 100 at şi 150 °C procesul decurge aproape instantaneu. O parte din căldură este consumată în a doua fază pentru procesul de descompunere a carbamatului, iar restul de căldură trebuie îndepărtat.

Industrial se lucrează în următoarele condiţii, considerate optime: temperatura 185—200 °C, presiunea 200 at şi un exces de amoniac de 100% faţă de cantitatea teoretic necesară. În aceste condiţii, randamentul în uree raportat la bioxidul de carbon este de 60—70%. Rentabilitatea procesului depinde de utilizarea reactanţilor neintraţi în reacţie.

Schema de principiu a unei instalaţii pentru fabricarea ureei este reprezentată în figura 178. Amoniacul şi bioxidul de carbon comprimate, lichefiate se introduc continuu în reactorul *1* (numit şi coloană de sinteză). Din reactor rezultă o soluţie care conţine uree, carbonat şi carbamat

Scanned with OKEN Scanner

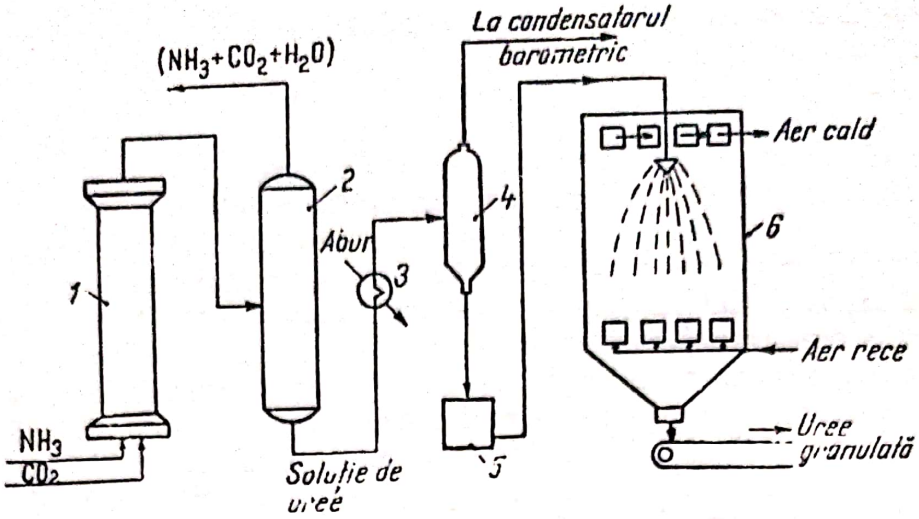


Fig. 178. Fabricarea ureei.

de armoniu netransformat, precum şi materii prime neintrate în reacţie. Pentru descompunerea carbamatului soluţia se destinde şi se încălzeşte într-o coloană *2*. Gazele degajate se recuperează şi, în funcţie de prelucrarea lor, există mai multe procedee de fabricare a ureei. Astfel, se poate ca întreaga cantitate de amoniac conţinut în gazele distilate să se absoarbă în acid azotic cu formarea azotatului de amoniu, sau ca destinderea să se facă în două trepte, amoniacul separat după prima treaptă (pînă la 15 at) să se reintroducă în reactor, iar restul de amoniac separat după a doua treaptă să se absoarbă în acid azotic.

Soluţia de ureee care părăseşte coloana de distilare este încălzită (în preîncălzitorul *3*) şi apoi concentrată (pînă la 90—99%) în evaporatorul *4*. Cu această concentraţie trece într-un rezervor *5* şi de aici fie în turnul de granulare *6*, fie într-un cristalizor.

c. Azotatul de amoniu

Principalul îngrăşămînt cu azot, *azotatul de amoniu*, se fabrică prin neutralizarea acidului azotic diluat (50%) cu amoniac gazos:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3; \qquad \Delta H = -34{,}7 \text{ kcal/mol}$$

Acest proces de chemosorbţie este puternic exoterm. Căldura de neutralizare se foloseşte raţional pentru evaporarea apei din soluţia de azotat de amoniu. Concentraţia soluţiei de azotat de amoniu variază de la 60 la 70%, în funcţie de concentraţia acidului întrebuinţat şi de sistemul de neutralizare.

Schema de principiu a unei instalaţii de azotat de amoniu este reprezentată în figura 179. Neutralizarea are loc într-un aparat (neutraliza-

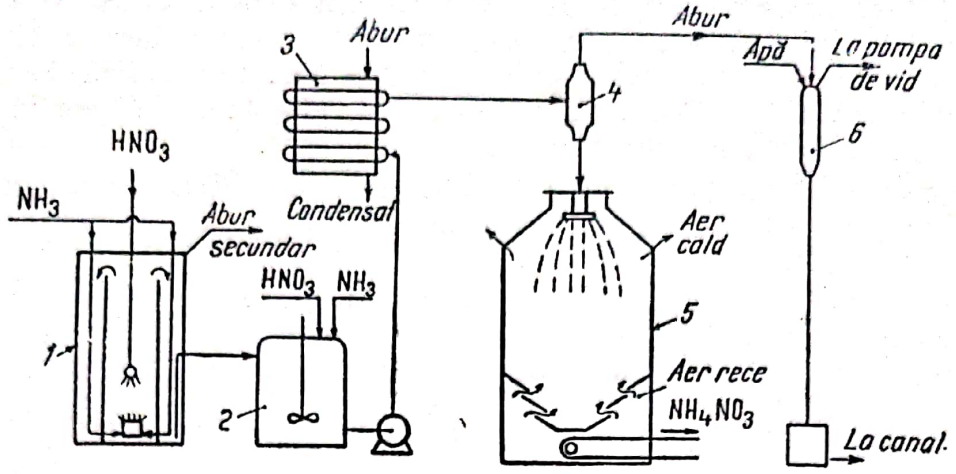


Fig. 179. Fabricarea azotatului de amoniu.

tor) *1*, format dintr-un vas cilindric, înăuntrul căruia se află un cilindru, ambele din oţel inoxidabil. În cilindrul interior are loc procesul de neutralizare, iar în spaţiul inelar dintre pereţii interiori ai vasului cilindric şi pereţii cilindrului are loc procesul de evaporare. Amoniacul şi acidul azotic sînt pulverizate în contracurent în cilindrul interior cu ajutorul unor dispozitive speciale, pentru mărirea suprafeţei de contact.

Soluţia de azotat de amoniu rezultată în urma reacţiei de neutralizare se revarsă peste marginea de sus a cilindrului interior (în spaţiul de evaporare), în care se evaporă parţial pe seama căldurii de reacţie. Aburul secundar rezultat la evaporare se elimină pe la partea superioară a aparatului de neutralizare *1*. Soluţia de azotat de amoniu se evacuează din aparat printr-un închizător hidraulic şi se trece într-un neutralizator suplimentar *2*. Aici are loc corectarea reacţiei soluţiei de azotat de amoniu prin adăugare de amoniac sau acid azotic. O soluţie prea acidă provoacă în continuare corodarea instalaţiilor de evaporare, iar una prea alcalină provoacă pierderi de azot.

Cu ajutorul unei pompe, soluţia de azotat de amoniu este trimisă la evaporatorul cu peliculă *3*. Evaporarea soluţiilor se face într-un strat subţire, care se mişcă cu o viteză mare de-a lungul suprafeţei interioare a ţevilor încălzite din exterior cu abur. Pentru economisirea aburului proaspăt evaporarea se face în mai multe trepte, utilizînd şi aburul secundar.

Din evaporator rezultă un amestec abur-lichid, care se separă în separatorul *4*. De aici, aburul secundar trece într-un condensator barometric *6*, iar azotatul de amoniu topit (cu 1—2% apă) intră în turnul de granulare *5* (construit din beton, înalt de 30—35 m). Topitura curgînd pe un disc care se roteşte este transformată în picături. Acestea, căzînd în interiorul turnului, întîlnesc un curent de aer rece (trimis de ventilatoare pe la baza turnului) şi se transformă în granule. Granulele sînt transportate de o bandă la o instalaţie de uscare sau direct la ambalare

Azotatul de amoniu, conţine 32—35% N din care jumătate sub formă amoniacală şi jumătatea sub formă nitrică. Plantele folosesc întîi azotul nitric şi apoi pe cel amoniacal pe măsură ce acesta este transformat de bacteriile nitrificatoare din sol în nitraţi. Azotul este astfel pus la dispoziţia plantelor eşalonat, un timp mai îndelungat.

Azotatul de amoniu este îngrăşămîntul cel mai utilizat la noi în ţară şi se fabrică la combinatele de îngrăşăminte chimice de la Făgăraş, Victoria, Roznov, Craiova, Tg. Mureş.

Pentru solurile cu reacţie acidă se fabrică un azotat de amoniu care conţine şi calcar (pînă la 50%), care este numit adesea nitrocalcar. Carbonatul de calciu măcinat singur sau în amestec cu marnă sau dolomită, uneori şi gips, se introduce în azotatul de amoniu topit la 130—140° după care amestecul se granulează.

2. FABRICAREA ÎNGRĂŞĂMINTELOR CU FOSFOR

Spre deosebire de azot care poate fi readus din atmosferă în sol prin activitatea unor bacterii, fosforul din sol provine numai din roca-mamă, pe care s-a format solul şi dacă aceasta îl conţine în cantităţi insuficiente sau sub forme insolubile — deci neasimilabile — este necesară aplicarea îngrăşămintelor fosfatice, ce conţin fosforul sub forme asimilabile. Acestea pot trece însă în sol în forme neasimilabile în urma procesului de retrogradare (transformare în combinaţii insolubile). De aceea cu toate că necesităţile de fosfor ale plantelor sînt de 1/4 pînă la 3/4 din cele de azot sau potasiu, cantităţile de fosfor aplicate ca îngrăşăminte sînt egale sau chiar mai mari decît ale azotului sau potasiului.

Materiile prime pentru fabricarea fosforului, acidului fosforic, a îngrăşămintelor cu fosfor şi a altor compuşi (ai fosforului) sînt fosfaţii naturali — apatitele şi fosforitele.

Apatitele sînt minerale a căror compoziţie se exprimă prin formula $Ca_{10}R_2(PO_4)_6$, în care R = F, Cl, (OH). Mineralul cel mai răspîndit este fluorapatitul.

Conţinutul în P_2O_5 al mineralelor din grupa apatitelor este dat în tabela 18.

Tabela 18

Conţinutul în P_2O_5 al mineralelor din grupa apatitelor (în %)

Numirea	Formula	Conţinutul în P_2O_5, în %
Fluorapatit	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$	42,24
Clorapatit	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$	40,91
Hidroxilapatit	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$	42,41

Îngrăşămintele cu fosfor se pot clasifica după modul de obţinere în:
— *îngrăşăminte obţinute prin atacul fosfaţilor naturali* cu acizi ca *superfosfatul simplu*, obţinut prin atacul cu H_2SO_4, *superfosfatul concentrat* rezultat prin atacul cu H_3PO_4 concentrat şi *precipitatul* obţinut prin tratare cu HCl;
— *îngrăşăminte obţinute prin procedee termice* aplicate fosfaţilor naturali, *termofosfaţii*;
— *îngrăşăminte obţinute prin măcinarea fină a fosfaţilor naturali.*
Dintre îngrăşămintele cu fosfor cea mai mare răspîndire o are superfosfatul simplu şi superfosfatul concentrat.

a. Superfosfatul simplu

La fabricarea *superfosfatului simplu* se disting următoarele faze principale de fabricaţie: pregătirea materiilor prime, fabricarea propriu-zisă, sfărîmarea superfosfatului, granularea şi eventual amonizarea lui.

Pregătirea materiilor prime constă în sfărîmarea, măcinarea fină şi uscarea minereurilor. Cînd minereurile conţin oxizi de fier şi aluminiu care produc retrogradarea fosforului se aplică şi o îmbogăţire prin flotaţie. Pregătirea minereurilor se realizează în apropierea zăcămîntului înainte sau după import. De asemenea, se pregăteşte şi acidul sulfuric, cea de-a doua materie primă, prin corectarea concentraţiei şi a temperaturii.

Sfărîmarea se realizează cu ajutorul concasoarelor cu fălci sau giratorii, în cazul apatitelor care au structură mineralogică compactă, şi cu mori cu ciocane sau mori cu impact, în cazul fosforitelor. Măcinarea fină se execută în mori cu bile sau cu valţuri. Tot în mori se realizează şi uscarea materialului măcinat prin suflarea de gaze arse. Depozitarea fosfaţilor naturali sub formă de bulgări se face pe platforme deservite de excavatoare.

Fabricarea superfosfatului constă în dozarea minereului fin măcinat şi a acidului sulfuric, care se realizează automat în instalaţii cu funcţionare continuă, şi în amestecarea rocii fosfatice cu acidul sulfuric. Amestecarea se realizează în amestecătoare metalice de formă ovală, căptuşite cu zidărie antiacidă, împărţite în mai multe compartimente. Fiecare compartiment este prevăzut cu un agitator pentru omogenizarea masei. Timpul de amestecare este de cîteva minute (1,5—3 min). Amestecarea fosfaţilor cu acid sulfuric este însoţită de degajare de căldură, care face ca temperatura să depăşească 100°C. În amestecător se formează o pastă fluidă şi se degajă vapori de apă şi gaze (compuşi cu fluor, volatili), formate în urma reacţiilor dintre fosfaţii naturali (de exemplu, fluorapatita) şi acidul sulfuric:

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 10H_2SO_4 + 5H_2O = 6H_3PO_4 + 10CaSO_4 \cdot 1/2H_2O + 2HF$$

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 14H_3PO_4 + 10H_2O = 10Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 2HF$$

Scanned with OKEN Scanner

Din aceste ecuaţii se potae deduce ecuaţia totală:

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 7H_2SO_4 + 13/2H_2O =$$
$$= 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4 \cdot 1/2H_2O + 2HF$$

Prima reacţie decurge cu viteză mare, iar cea de-a doua lent, viteza ei scăzînd pe măsura scăderii concentraţiei reactanţilor din amestec.

În momentul în care s-a consumat 60—80% din acidul sulfuric începe îngroşarea pastei, rezultînd o masă solidă şi friabilă de superfosfat. Acest proces are loc în camera cilindrică, rotativă de reacţie.

Pentru definitivarea reacţiilor, operaţie numită maturizare, maturare sau macerare, produsul scos din camera de reacţie sub formă de praf este depozitat 7—25 zile. În acest timp, pentru a nu se depăşi temperatura optimă necesară (35—40°C), datorită continuării reacţiilor exoterme, materialul este vînturat cu ajutorul unor excavatoare.

După maturizare, superfosfatul are încă o aciditate liberă de 4—6% care dăunează plantelor şi de aceea se neutralizează prin amestecarea superfosfatului cu calcar, dolomit sau chiar fosforit.

Pe lîngă fosfatul monocalcic şi sulfatul de calciu, la fabricarea superfosfatului rezultă şi produse secundare. Astfel, prin acţiunea acidului sulfuric asupra fluorapatitei rezultă şi acid fluorhidric, care reacţionează cu silicea şi cu acidul silicic rezultat din descompunerea acidă a silicaţilor din minereu:

$$6HF + H_2SiO_3 = H_2SiF_6 + 3H_2O$$
$$2H_2SiF_6 + H_2SiO_3 \rightleftarrows 3SiF_4 + 3H_2O$$

Tetrafluorura de siliciu este absorbită în apă (la 80°C), cînd în urma hidrolizei se formează acid fluosilicic şi gel de silice, care se depune.

$$3SiF_4 + 3H_2O \rightarrow 2H_2SiF_6 + SiO_2 \cdot H_2O$$

Absorbţia gazelor în apă are loc în camere cu şicane, cu circulaţie în contracurent. Soluţia de acid fluosilicic este trecută într-un vas circular prevăzut cu agitator cu palete, în care se adaugă o soluţie de clorură de sodiu 25%. Se formează hexafluosilicat de sodiu cristalizat.

$$H_2SiF_6 + 2NaCl \rightarrow Na_2SiF_6 + 2HCl$$

Cristalele de hexafluosilicat de sodiu se separă într-un filtru centrifugal, se usucă şi se ambalează.

Hexafluosilicatul de sodiu se întrebuinţează ca insecticid în industria sticlei, ceramicii şi porţelanului.

Instalaţiile moderne pentru fabricarea superfosfatului funcţionează în mers continuu. O astfel de instalaţie funcţionează la uzina de superfosfaţi şi acid sulfuric — Năvodari. Fabricarea superfosfatului în această instalaţie are loc după următorul flux tehnologic, reprezentat în figura 180.

Scanned with OKEN Scanner

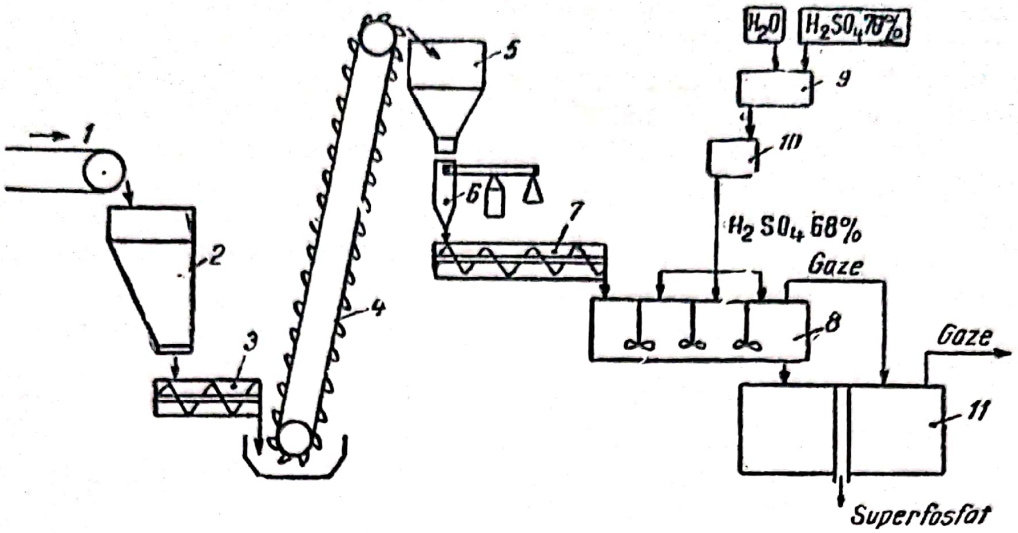


Fig. 180. Fabricarea suprafosfatului simplu.

De pe banda rulantă *1*, venind din depozit, materia primă, apatita sau fosforitul, cade în buncărul mare *2*. Din acesta, cu ajutorul unui şnec *3* trece în cupele unui elevator *4*, care o ridică în buncărul *5*. Din buncăr trece într-un dozator gravimetric *6* şi mai departe într-un transportor elicoidal *7*, care o împinge într-un malaxor *8*. Malaxorul este o cameră prevăzută cu trei agitatoare. Prin conducte de plumb, în malaxor intră şi H_2SO_4 de 68% (a doua materie primă), cu o temperatură de 50—60 °C.

Acidul sulfuric de concentraţie 76% se diluează la 68%. Diluarea se face în vasul amestecător *9* în care intră şi apa. Din amestecător H_2SO_4 trece într-un dozator automat *10* şi apoi în malaxorul *8*. În malaxor se petrece rapid prima etapă a reacţiei (4—5 min) la o temperatură de 105 °C, obţinîndu-se superfosfatul, un material semifluid, care trece apoi în camera de reacţie *11* ca şi gazele (conţinînd compuşi cu fluor).

Camera de reacţie (fig. 181) este un corp cilindric vertical, din beton armat, îmbrăcat într-o manta de oţel. Camera se sprijină pe 16 reazime cu role, cu ajutorul cărora se învîrteşte în jurul unei conducte fixe de oţel care trece prin garnitura de la baza camerei. Camera execută o rotaţie în 2,5 ore. Capacul camerei este fix. Între cameră şi capac se află o garnitură de cauciuc. De capacul camerei este suspendat un perete despărţitor vertical *1*, fix care desparte zona de încărcare de cea de descărcare. Materialul semifluid intră printr-un tub introdus în deschizătura capacului. În timpul rotaţiei camerei, masa de superfosfat se întăreşte şi cînd ajunge la sfîrşitul cursei este tăiată de un carusel *2*, alcătuit dintr-un cilindru care se roteşte pe un ax vertical în sensul invers de rotire a camerei, pe cilindru fiind fixate tot vertical cuţitele. Caruselul se roteşte cu o viteză de 8—10 ture/min. Superfosfatul tăiat de cuţitele caruselului ajunge în conducta centrală printr-o deschidere largă a acesteia, iar de acolo cade pe banda transortoare care duce produsul la depozit pentru maturare.

Scanned with OKEN Scanner

Gazele degajate în timpul reacției sînt evacuate prin orificiul din capacul camerei în conducta ce le duce la instalația de absorbție cu apă.

Camera de reacție de la Năvodari are o înălțime de 2,5 m și Ø = 7,4 m. Capacitatea de producție a unei astfel de camere este de 30 t/oră.

Superfosfatul maturat, care conține încă circa 4—6% aciditate și 9—11% umiditate, este introdus împreună cu calcarul necesar neutralizării în concasoare cu valțuri. După sfărîmare, superfosfatul este granulat prin stropire cu apă. Picăturile de apă formează prin umezirea superfosfatului nuclee de granulare; prin rostogolirea acestora materialul fin aderă la ele mărindu-le. După acest principiu funcționează granulatoarele tobă și cu taler înclinat, folosite în țara noastră.

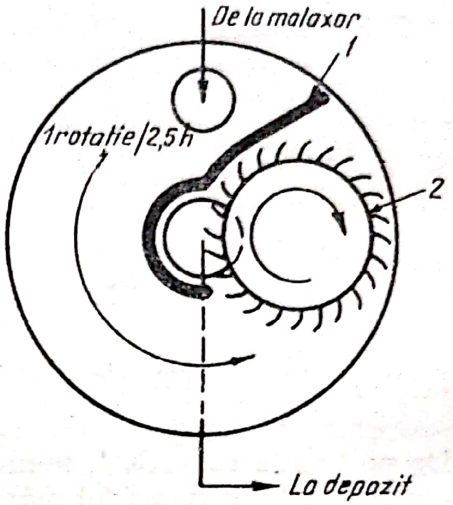


Fig. 181. Cameră de reacție.

Într-o instalație care folosește granulatorul tobă (fig. 182), superfosfatul măcinat (și neutralizat) este adus într-un buncăr de alimentare *1*, de unde o bandă transportoare *2*, cu viteză variabilă, îl dozează în granulatorul tobă *3*. Tot în granulatorul tobă se pulverizează apă, cu dispozitivul de dozare *4*, aducîndu-se superfosfatul la o umiditate de 16—19%. Superfosfatul aglomerat intră în uscătorul *5*, în care circulă în echicurent cu gazele de ardere provenite din camera de combustie *6*. Superfosfatul cu o umiditate sub 3% este ridicat cu elevatorul *7* la sita dublă *8*, în care se separă trei clase de granule: cele mai mari de 4 mm sînt sfărîmate în concasorul cu valțuri *9* și trimise din nou la baza elevatorului; cele cuprinse între 1 și 4 mm sînt trimise cu banda transportoare *15* la însăcuire, iar cele mai mici de 1 mm sînt duse cu transportorul elicoidal *11* la buncărul de alimentare *1*. Gazele din

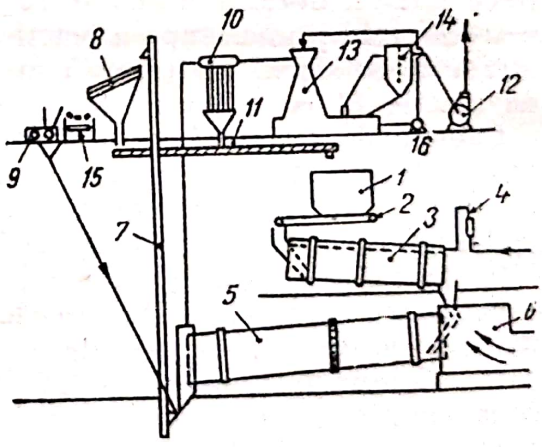


Fig. 182. Granulator tobă.

uscător sînt aspirate de ventilatorul *12* prin bateria de cicloane *10*, spălătorul *13* şi separatorul de picături *14* şi refluate în atmosferă. Apa de spălare este recirculată cu pompa *16*.

Granulatoarele cu tobă au o construcţie simplă şi uşor de exploatat, dar prezintă dezavantajul obţinerii pe lîngă granulele sferice, cu o porozitate mare şi rezistenţă mecanică mică, a unor bulgări care trebuie sfărîmaţi. Aceste dezavantaje sînt înlăturate prin folosirea *granulatorului cu taler înclinat*. Acesta este format dintr-o tavă cilindrică, rotitoare, cu diametrul pînă la 5 m, cu înălţimea gulerului relativ mică (500—600 mm), montată înclinat faţă de planul orizontal. Granularea se realizează tot prin stropirea pulberii de superfosfat cu apă şi rostogolirea granulelor iniţiale în praful care aderă la ele formînd învelişuri sferice.

Cu utilajul folosit la granularea superfosfatului se pot obţine îngrăşăminte granulate mixte.

Superfosfatul obţinut, are un conţinut în P_2O_5 asimilabil, de 16% la ieşirea din camera de reacţie şi de 18% după maturare.

b. Superfosfatul concentrat

Pentru fabricarea *superfosfatului concentrat* (lipsit de $CaSO_4$) atacul fosfaţilor naturali se face cu H_3PO_4. De aceea pentru fabricarea unui superfosfat concentrat este necesară fabricarea prealabilă a acidului fosforic.

Procedeul cel mai economic, care se aplică în ţara noastră la fabrica de acid sulfuric de la Valea Călugărească şi la Combinatul de îngrăşăminte chimice de la Turnu Măgurele, este procedeul umed; acesta constă în atacul fosfaţilor naturali cu acid sulfuric, filtrarea şi concentrarea acidului fosforic rezultat.

Din reacţie rezultă pe lîngă acid fosforic, sulfat de calciu şi acid fluorhidric

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 10H_2SO_4 + 20H_2O = 6H_3PO_4 + 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF$$

Reacţia fiind exotermă, temperatura din reactor se menţine la 80°.

Acidul fluorhidric care ia naştere în cazul folosirii fluoroapatitelor, reacţionează cu bioxidul de siliciu din minereu:

$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$$

O parte din tetrafluorura de siliciu rezultată se îndepărtează sub formă de gaz iar cealaltă parte reacţionează cu acidul fluorhidric, formînd acid fluosilicic care trece în soluţie împreună cu acidul ortofosforic:

$$SiF_4 + 2HF = H_2SiF_6$$

Soluţia de acid ortofosforic se separă de precipitatul de sulfat de calciu şi de restul de minereu nedescompus prin filtrare.

Scanned with OKEN Scanner

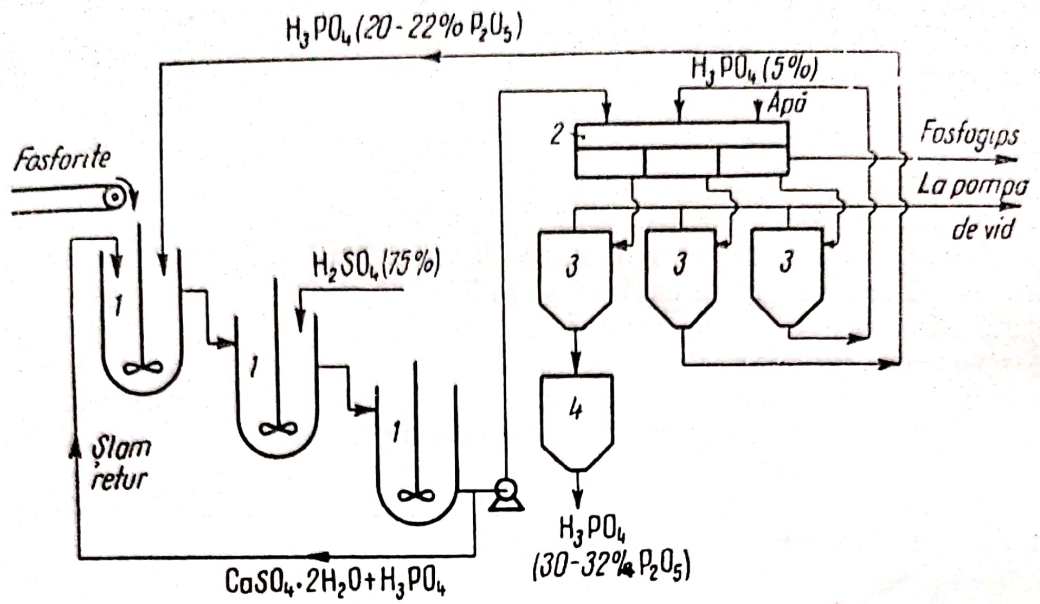


Fig. 183.

Acidul fosforic se obţine în instalaţii cu reactoare în cascadă (fig. 183) ca cea de la Combinatul de îngrăşăminte chimice din Turnu-Măgurele. Minereul de fosfat, după o prealabilă măcinare este adus într-un buncăr şi de aici cîntărit şi alimentat discontinuu în primul reactor, *1*. Reactoarele sînt prevăzute cu agitatoare pentru a facilita reacţia (între un solid şi un lichid) şi aşezate în cascadă pentru a permite transportul amestecului solid — lichid, care altfel ar necesita pompe, greu de folosit. În primul reactor se aduce acid fosforic diluat, care pentru concentrare ar necesita o aparatură separată. Tot în primul reactor se introduc germenii de cristale de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ pentru a se provoca formarea de cristale mari uşor de separat prin filtrare. În reactorul al II-lea se introduce H_2SO_4 necesar reacţiei. Amestecul este trecut în al III-lea reactor pentru definitivarea reacţiei. Pasta de reacţie este trimisă la filtrul celular (Carusel) cu suprafaţă orizontală (sub vid) *2*, la care în primul sector se separă din cuve H_3PO_4 cu 30—32% P_2O_5, în al doilea sector are loc o spălare a turtelor de fosfogips din cuve cu H_3PO_4 diluat, rezultat la spălarea în al treilea sector al filtrului cu apă caldă (60%). În felul acesta se extrage aproape integral H_3PO_4 din turtele de fosfogips iar acestea se descarcă prin răsturnarea automată la sfîrşitul ciclului de filtrare a cuvelor basculante. Fosfogipsul este diluat cu apă şi trimis la batalurile de fosfogips. Acidul fosforic este trecut din separatorul *3* în rezervorul de produs finit *4*.

Pentru unele utilizări, H_3PO_4 (cu 30—32% P_2O_5) rezultat, este concentrat prin evaporare sub vid pînă la o concentraţie de 44% P_2O_5 sau 54% P_2O_5.

În urma încălzirii şi concentrării acidului fosforic cea mai mare parte din copmuşii cu clor se volatilizează (are loc o descompunere parţială a

H_2SiF_6 în SiF_4 şi HF). Aceştia împreună cu SiF_4 rezultată la atacul fluorapatitelor cu H_2SO_4 sînt absorbiţi în apă iar acidul hexafluosilicic rezultat, valorificat (pag. 267).

O parte din impurităţile solubile ca: sulfaţii (de Al, Fe), fluosilicaţii etc. şi suspensiile de fosfogips se depun în urma concentrării acidului fosforic.

La atacul fosfaţilor naturali cu H_3PO_4 se obţine un superfosfat concentrat, cu un conţinut de 40 — 50% P_2O_5.

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 12H_3PO_4 + 9H_2O \rightarrow 9Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CaF_2$$

Cantitatea de acid fosforic folosită este mai mare decît cea necesară stoichiometric, datorită impurităţilor conţinute în rocă ($CaCO_3$, Fe_2O_3, Al_2O_3 etc.).

Dintre procedeele cunoscute, procedeul „lichid", într-o singură fază care poate utiliza H_3PO_4 cu concentraţie de 32—38% P_2O_5, prezintă cele mai multe avantaje.

În schema tehnologică, după acest procedeu sînt prevăzute dispozitive de dozare pentru fosfatul natural şi acidul fosforic, trei vase de reacţie în cascadă prevăzute cu agitatoare, cu un granulator, cu un uscător, cu un agregat de răcire, uscare şi sortare şi un sfărămător pentru materialul grob.

Fluiditatea pastei scade de la primul la ultimul reactor, după care ea se supune granulării, prin acoperirea particulelor fine de material, care se recirculă, cu un film subţire de pastă (care se întăreşte). Prin repetarea operaţiei de acoperire a granulelor se obţin granule de mărimea dorită. Din malaxorul-granulator, granulele trec printr-un uscător rotativ, cu gaze de ardere în echicurent. Materialul uscat este clasat în trei clase. Cel grob este măcinat şi recirculat în malaxor împreună cu cel fin. Materialul mediu este ambalat şi trimis unităţilor agricole.

c. Superfosfatul amonizat

Pentru a corecta reacţia acidă a superfosfatului pînă la limita optimă şi pentru a se introduce totodată şi azotul necesar nutriţiei plantelor, superfosfatul se tratează cu amoniac.

Amonizarea superfosfatului concentrat decurge după reacţia:

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + NH_3 + H_2O = CaHPO_4 \cdot 2H_2O + NH_4H_2PO_4$$

Folosind un exces de amoniac, reacţia poate fi condusă pînă la obţinerea fosfatului monoacid de amoniu

$$NH_4H_2PO_4 + NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$$

Procesul de amonizare trebuie condus la temperatura obişnuită deoarece creşterea temperaturii favorizează atît descompunerea fosfatului monoacid de amoniu cît şi retrogradarea fosfatului monoacid de calciu.

$$3CaHPO_4 + 2NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + (NH_4)_2HPO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

3. FABRICAREA ÎNGRĂȘĂMINTELOR COMPLEXE ȘI MIXTE

Dacă la amestecarea materiilor prime care uneori folosesc și la fabricarea îngrășămintelor simple, sau la amestecarea îngrășămintelor simple au loc procese chimice sau fizico-chimice, atunci *îngrășămîntul* produs este denumit *complex*. Dacă în aceleași condiții au loc îndeosebi procese mecanice, chiar dacă în mică măsură rezultă compuși noi din punct de vedere chimic, *îngrășămîntul* este numit *mixt sau amestecat*.

Aplicarea îngrășămintelor complexe și mixte prezintă următoarele avantaje:

— se realizează economie de timp și de muncă la împrăștiat;

— la introducerea lor în sol se realizează o împrăștiere mai uniformă a elementelor nutritive.

Îngrășămintele complexe se împart în două grupe:

— nitrofosfații, rezultați prin atacul fosfaților naturali cu acid azotic sau amestec de acizi minerali;

— fosfații de amoniu rezultați din reacția acidului fosforic cu amoniacul.

a. Nitrofosfați

Unul din procedeele importante pentru obținerea de *nitrofosfați* este „procedeul nitric" care constă în tratarea fosfaților naturali cu acid azotic și amonizare cu amoniac.

$$Ca_{10}F_2(PO_4)_6 + 20HNO_3 = 10Ca(NO_3)_2 + 6H_3PO_4 + 2HF$$

$$2H_3PO_4 + Ca(NO_3)_2 + 3NH_3 = CaHPO_4 + 2NH_4NO_3 + NH_4H_2PO_4$$

Atacul fosfatului natural se poate realiza și cu amestec de acid azotic și sulfuric, azotic și fosforic, azotic și carbonatare cu CO_2 sau cu azotic în prezență de sulfat de potasiu, (cînd rezultă un îngrășămînt ternar).

Toate procedeele urmează aceeași schemă tehnologică de principiu (fig. 184) cu faze comune.

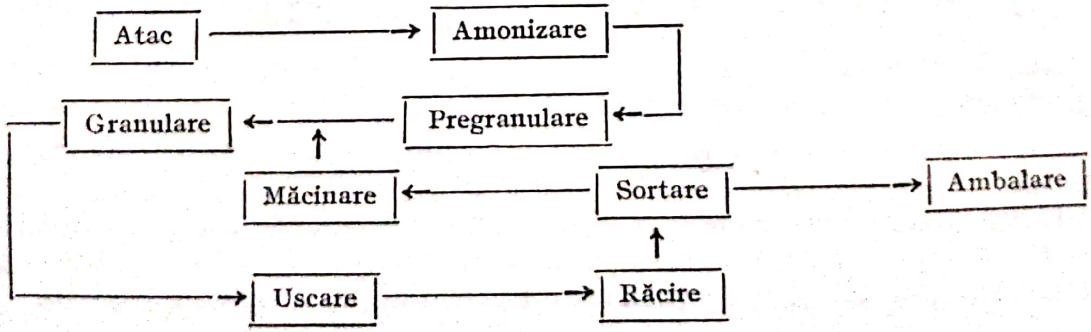


Fig. 184

Nitrofosfaţii prezintă dezavantajul că au o elasticitate redusă în ce priveşte raportul dintre elementele nutritive; de aceea pentru folosirea lor în condiţii economice avantajoase este necesar să se facă adesea corecţii prin adăugarea de îngrăşăminte simple.

b. Fosfaţi de amoniu

În ţara noastră producţia de îngrăşăminte complexe se dezvoltă mai ales în direcţia *fosfaţilor de amoniu*, cu ajutorul cărora se realizează sortimente principale de îngrăşăminte cu mai multe elemente nutritive, de exemplu

$$N : P_2O_5 : K_2O \quad 13:26:13; \quad 16:48:0; \quad 23:23:0.$$

Fosfatul amoniacal (amofosul) se obţine prin neutralizarea acidului fosforic cu amoniac. În funcţie de raportul reactanţilor se pot obţine următoarele trei săruri:

$$H_3PO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)H_2PO_4 \quad \text{fosfat primar}$$

$$H_3PO_4 + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2HPO_4 \quad \text{fosfat secundar}$$

$$H_3PO_4 + 3NH_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \quad \text{fosfat terţiar}$$

Stabilitatea acestor săruri scade de la fosfatul primar la cel terţiar, care se descompune la temperatura ambiantă cu degajare de amoniac. De aceea, amofosul conţine numai fosfat primar şi secundar.

Amofosul este un îngrăşământ complex, concentrat care are între 50 şi 73% substanţe nutritive. Ca orice îngrăşământ concentrat prezintă avantajul unui transport ieftin.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul XII

METALURGIA EXTRACTIVĂ

Prin *metalurgie* se înţelege ştiinţa şi tehnica extragerii metalelor din combinaţiile lor naturale (minereuri), urmată de prelucrarea lor.

Metalurgia cuprinde două ramuri distincte: extractivă şi prelucrătoare. La rîndul lor, aceste ramuri se subdivid în felul următor:

METALURGIE
- EXTRACTIVĂ
  - — metalurgia metalelor feroase (siderurgie)
  - — metalurgia metalelor neferoase
  - — metalurgia pulberilor sau metaloceramica
- PRELUCRĂTOARE
  - — turnarea
  - — deformarea plastică
  - — aşchierea
  - — sudarea
  - — lipirea etc.

În acest capitol va fi tratată numai metalurgia extractivă, care foloseşte în acest scop procese chimice.

Importanţa metalurgiei pentru tehnică, pentru întreaga viaţă a omului, devine din ce în ce mai mare. Pentru viaţa modernă principalul metal este fierul. Fără aliajele fierului nu s-ar putea construi tractoare, maşini agricole şi textile, căi ferate, utilaj petrolier, chimic şi multe altele.

Dar şi celelalte metale au o importanţă considerabilă. Industria chimică, industria electrotehnică, radiotehnica etc. nu ar putea exista fără metalele neferoase şi aliajele lor.

În România în trecut metalurgia a rămas mult în urma posibilităţilor reale de dezvoltare.

După 23 August 1944, şi mai ales după naţionalizarea principalelor mijloace de producţie, industria metalurgică înregistrează o dezvoltare deosebită. A fost aproape total transformat Combinatul Siderurgic Hunedoara, prin construirea de furnale, oţelării şi laminoare noi. S-au dezvoltat mult Combinatul Siderurgic de la Reşiţa, Uzinele de tractoare, de autocamioane, autobuze, vagoane, de utilaj petrolier şi chimic. A fost construit Laminorul *de tablă subţire de la Galaţi*, Fabrica de ţevi sudate de la Bucureşti etc.

Prin reconstruirea şi modernizarea furnalelor existente la Hunedoara, Reşiţa şi Călan şi prin darea în funcţiune a unor noi agregate de mare ca-

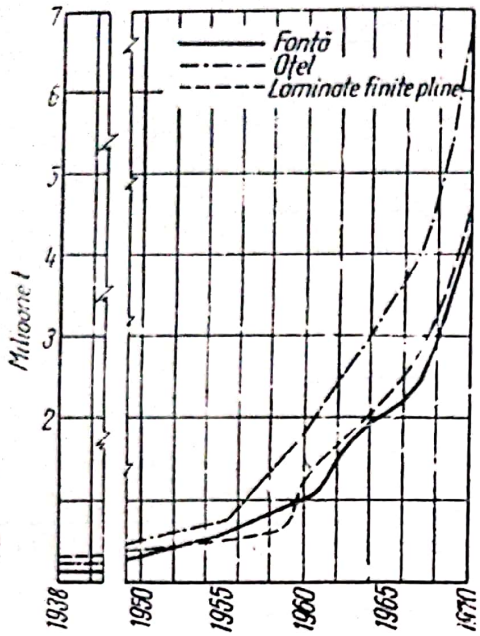


Fig. 185. Dezvoltarea producției de oțel, fontă și laminate.

pacitate la aceste combinate și la noul combinat siderurgic de la Galați, producția de fontă a atins în 1970 (fig. 185) 4 210 000 t (față de 133 000 în 1938). Producția de oțel a fost de 6 517 000 t în 1970 (față de 284 000 t în 1938), iar cea de laminate finite pline respectiv de 4 504 000 t (față de 318 000 t).

Pe baza rezervelor industriale de minereuri de metale neferoase s-a dezvoltat producția de metale neferoase, încît se satisfac necesitățile interne de plumb, zinc și în cea mai mare măsură de cupru.

Ținînd seama de rezervele de bauxită, a fost construit și a intrat în funcțiune în anul 1965 marele combinat de aluminiu de la Slatina.

A. METALURGIA ALIAJELOR FEROASE

Metalurgia aliajelor feroase, numită și *siderurgie*, cuprinde două părți:

— *siderurgia extractivă*, care se ocupă cu procedeele siderurgice extractive, ca: prepararea minereurilor de fier, extragerea fontei de primă fuziune;

— *siderurgia prelucrătoare*, care se ocupă cu procedee siderurgice de elaborare a oțelului și de prelucrare la cald a fontelor și a oțelurilor (laminare, forjare etc.).

Aceste prelucrări au loc într-o uzină siderurgică în trei secții principale: furnale, oțelării și laminoare. La acestea se adaugă de obicei și o cocserie. Această organizare este necesară pentru folosirea rațională a căldurii produselor, obținute în diversele faze intermediare și pentru folosirea gazelor de furnal și de cocserie.

Turnarea oțelului sau a fontei în piese constituie o fază de trecere între siderurgie și industria mecanică prelucrătoare.

În figura 186 sînt arătate principalele operații de siderurgie extractivă și siderurgie prelucrătoare.

Cu toate că fierul pur se poate obține astăzi pe cale industrială, utilizările lui sînt încă foarte limitate, datorită rezistenței și elasticității sale reduse. De aceea se folosesc aliaje ale fierului cu alte elemente, cum sînt: C, Mn, Si, P etc., aliaje care au proprietăți mecanice superioare.

Aliajele fierului cu carbonul se împart în:

— oțeluri cu 0,04—2,01% C;

— fonte cu 2,01—6,67% C.

Practic se folosesc numai fonte cu 2,3—3,8% C.

Scanned with OKEN Scanner

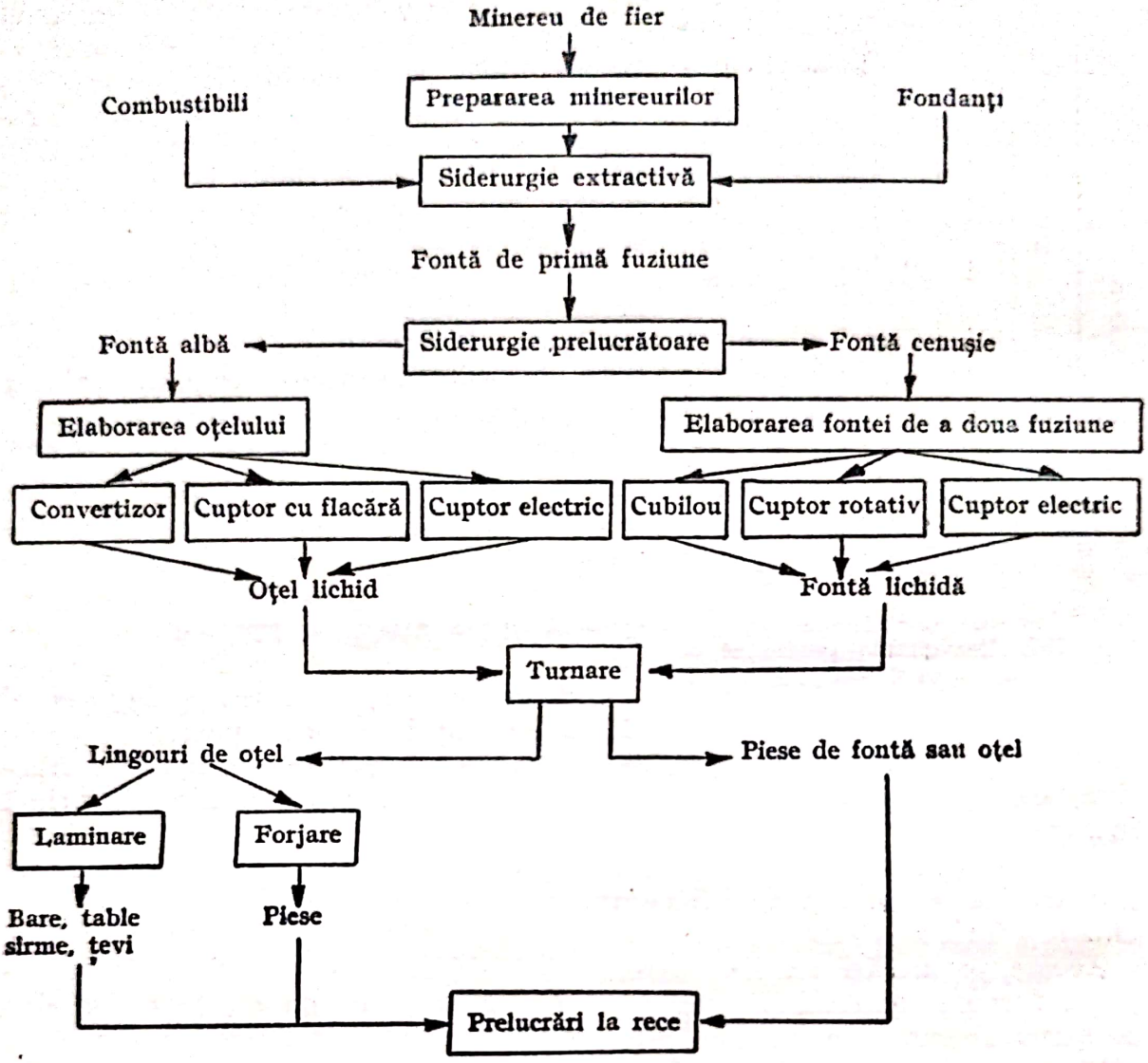


Fig. 186. Principalele operații de siderurgie extractivă și siderurgie prelucrătoare.

Proprietățile fizice și chimice ale fontelor și oțelurilor sînt determinate de conținutul lor de carbon. O mare influență asupra proprietăților fontelor și oțelurilor are și conținutul celorlalte elemente, ca: manganul, siliciul, fosforul și sulful.

Fontele au o mare duritate, o alungire mică, nu se sudează, nu se forjează și nu se matrițează; de aceea se folosesc frecvent în stare turnată. Temperatura lor de topire este cuprinsă între 1 200 și 1 300 °C.

Oțelurile se sudează, se forjează, pot fi matrițate și prelucrate ușor prin așchiere. Temperatura lor de topire este cuprinsă între 1 400 și 1 500 °C.

În aliajele fier-carbon, carbonul se găsește fie sub formă de carbon elementar (grafit), fie în combinație cu fierul, sub formă de carbură de fier

(Fe_3C), numită *cementită*. Prin răcire lentă sau prin recoacere de lungă durată la temperaturi înalte şi în prezenţa siliciului, carbura de fier din aliajele cu conţinut mare de carbon se descompune în fier şi carbon (carbon de recoacere).

Manganul ridică duritatea şi fragilitatea fontei, făcînd-o imposibil de prelucrat prin aşchiere, deoarece favorizează formarea cementitei (cu duritate şi fragilitate mare). De aceea, manganul nu este dorit în fontele pentru turnătorie, ci numai în fontele speciale dure. În schimb, este cerut în fontele folosite la elaborarea oţelului, unde se urmăreşte formarea şi stabilizarea cementitei.

Siliciul are o acţiune inversă manganului favorizînd descompunerea cementitei şi formarea grafitului.

$$Fe_3C \rightarrow 3Fe + C_{grafit}$$

Prezenţa siliciului oferă posibilitatea obţinerii de fonte ce se pot prelucra prin aşchiere.

Sulful este un element dăunător, care face fonta puţin fluidă, deci greu de turnat, poroasă şi fragilă. Oţelul cu sulf este casant şi uşor atacat de agenţii atmosferici.

Fosforul este util numai în fonta de turnătorie, deoarece îi măreşte fluiditatea în stare topită, făcînd-o să umple mai bine formele de turnare. Altfel, fosforul este dăunător, micşorînd rezistenţa fontelor şi oţelului.

1. METALURGIA FONTEI

a. Materii prime şi auxiliare

Pentru elaborarea fontei se folosesc ca *materii prime*: minereuri de fier şi mangan, combustibili şi fondanţi, iar ca *materii auxiliare*: materiale refractare şi aer.

1) **Minereuri de fier şi de mangan.** Cele mai importante minereuri de fier pentru siderurgie sînt:

— *magnetita* Fe_3O_4, cu un conţinut de 45—72,4% Fe;
— *hematita* Fe_2O_3 cu 50—65% Fe;
— *limonita* $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ cu 25—55% Fe;
— *siderita* $FeCO_3$, cu 25—45% Fe;
— *pirita* FeS_2, cu 45—60% Fe.

În ţara noastră se găsesc minereuri de fier la Ocna-de-fier, Bouţari, Ghelar, Teliuc şi Căpuş.

În afară de minereurile de fier, în furnal se mai introduc şi alte materiale care conţin fier, şi anume:

— *zgurile proceselor de afinare*, obţinute la transformarea fontei în oţel;

Scanned with OKEN Scanner

— *deşeurile utile ale furnalului*, adică sfărîmăturile de fontă şi praful de furnal (aglomerat);

— *surogatele de minereuri*, cum este cenuşa rezultată la arderea piritelor în fabricile de acid sulfuric şi oxizii de fier, „ţunderul", obţinuţi sub cilindrii laminoarelor şi la ciocanele din atelierele de forjă.

Minereurile de mangan servesc ca adaosuri la topirea în furnal, pentru a asigura cantitatea de mangan necesară în fontă, respectiv pentru producerea fontei manganoase şi a aliajelor feromangan.

Cele mai importante minereuri de mangan sînt:

— *piroluzita* MnO_2, cu 62,3% Mn;

— *manganita* $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, cu 65,5% Mn;

— *carbonatul de mangan* $MnCO_3$, cu 47,8% Mn.

În ţara noastră se găsesc zăcăminte de mangan la: Iacobeni, Vatra-Dornei, Delineşti, Hunedoara, Bihor, Izvoarele Oltului, în Maramureş şi Munţii Apuseni.

Minereurile de fier şi mangan folosite în siderurgie trebuie să conţină minimum 20% Fe şi să nu conţină elemente dăunătoare, ca S şi As.

Prepararea minereurilor. Pentru mărirea conţinutului de fier al minereurilor, care duce la micşorarea consumului de combustibil şi la mărirea productivităţii furnalului, minereurile sînt supuse preparării, care constă în: sfărîmare, clasare, concentrare şi aglomerare.

Sfărîmarea se realizează cu concasoare în scopul reducerii dimensiunilor bucăţilor de minereuri la 80—100 mm pentru furnalele cu cocs şi la 30—50 mm la furnalele cu mangal. Prin sfărîmarea bucăţilor de minereu se uşurează reducerea oxizilor în furnal.

Clasarea se realizează cu ciururi vibratoare sau rotative.

Concentrarea minereurilor de fier se realizează prin următoarele metode:

— spălare, prin care se elimină o parte din steril;

— prăjire, prin care se elimină apa, bioxidul de carbon (din siderită) şi sulful (din pirită);

— pe cale magnetică, prin care magnetita se separă de o parte din steril.

Aglomerarea are ca scop transformarea minereului mărunt în bucăţi mari, care să permită circulaţia gazelor în furnal.

Procesul de aglomerare cuprinde următoarele operaţii: amestecarea minereului mărunt cu celelalte materiale, ca praful de furnal şi combustibilul mărunt (cocs sau mangal); amestecul se udă cu apă şi se omogenizează. Printr-un strat de amestec se trece cu curent de aer. Aerul serveşte la arderea combustibilului din amestec, aprins în prealabil de la flacăra unui arzător. La temperatura realizată (1 200°C), carbonul incandescent şi oxidul de carbon format reduc oxidul feric (Fe_2O_3) la oxid de fier magnetic (Fe_3O_4) şi oxid feros (FeO), iar aceşti oxizi se combină cu silicea din gangă producînd un silicat de fier semilichid, care leagă între ele bucăţile de minereu.

2) **Combustibilii** folosiţi la extragerea fontei au un triplu rol, şi anume:

— produc prin ardere căldura necesară proceselor din furnal;

— reduc oxizii de fier la fier elementar (şi de asemenea, alţi oxizi însoţitori).

— carburează fierul pur transformîndu-l în fontă.

Drept combustibili se folosesc cocsul metalurgic de furnal şi mai puţin mangalul (în furnalele mici de la Vlahiţa). Cocsul metalurgic trebuie să îndeplinească anumite condiţii (v. pag. 162).

3) **Fondanţii** se adaugă în furnal cu scopul de a uşura topirea gangăi, cu formarea zgurii, în care se încorporează şi cenuşa rezultată prin arderea combustibilului.

În funcţie de natura chimică a gangăi (a conţinutului de oxizi acizi SiO_2, Al_2O_3 sau oxizi bazici CaO, MgO) se folosesc fondanţi bazici sau acizi. Cum majoritatea minereurilor au gangă cu caracter acid, se folosesc de obicei fondanţi bazici. Cel mai utilizat fondant bazic este calcarul. Uneori se folosesc şi dolomite, cu un conţinut redus de magneziu. Ca fondant acid se utilizează silicea.

4) **Aerul.** Pentru întreţinerea arderii combustibilului, în furnal se suflă aer la 600—900 °C.

Preîncălzirea aerului se face în instalaţii numite caupere. Acestea folosesc drept combustibil gazul produs de furnal, care are o putere calorifică de 900—1 000 kcal/m³.

Cauperele (fig. 187) sînt construcţii cilindrice cu înălţimea de aproximativ 40 m şi diametrul pînă la 8,5 m, îmbrăcate în tablă de oţel şi căptuşite în interior cu cărămidă refractară. Spaţiul interior este împărţit în două: camera de ardere *1* şi camera recuperatoare de căldură *2*, în care se găseşte un grilaj de zidărie refractară ce formează o reţea de canale verticale.

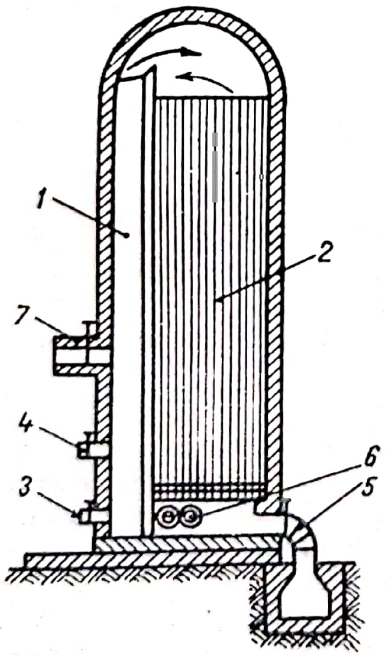


Fig. 187. Cauper.

Funcţionarea cauperului cuprinde două faze:

— în faza „pe gaz" se introduce în camera de ardere *1* gaz de furnal prin conducta *3* şi aer prin conducta 4; are loc arderea gazului de furnal, iar gazele arse, ajungînd la cupola cauperului, sînt orientate spre canalele camerei recuperatoare de căldură *2*, în care cedează o parte de căldură încălzind zidăria şi apoi ies spre coş prin canalul *5*.

— în faza „pe aer" se întrerupe arderea gazului şi se introduce prin supapa *6* aer rece, care, tranversînd camera recuperatoare *2* (în sens invers), se încălzeşte şi iese prin canalul *7*, circulînd spre furnal. În acest fel, aerul se încălzeşte pînă la 500—900 °C. Întrucît faza „pe aer" durează mai puţin (circa 2 ore) decît faza „pe gaz" (circa 4 ore), un furnal este deservit de 4 caupere, dintre care două se încălzesc, unul se

răcește și unul este rezervă. Conectarea și deconectarea cauperelor se face automat.

5) **Materialele refractare** folosite în metalurgie trebuie să posede următoarele proprietăți: *refractaritate* (capacitatea de a rezista la acțiunea temperaturilor înalte fără a se topi); *rezistență la variații bruște de temperatură*; *rezistență mecanică* la temperaturi înalte; *rezistență chimică* (la acțiunea metalelor, zgurilor și gazelor de ardere); *volum constant la încălzire*, variația volumului putînd provoca deteriorarea cuptorului.

După compoziția lor chimică materialele refractare se clasifică în: acide, semiacide, bazice și neutre.

Acide (silicioase) — sînt materialele refractare fabricate din cuarțite cu liant de var sau argilă, cu minimum 93% SiO_2; restul este alcătuit din Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO și MgO. Aceste materiale se topesc la 1 730 °C, dar sînt costisitoare.

Semiacide (argiloase, silicoaluminoase) — sînt materialele compuse din Al_2O_3—SiO_2, ce se topesc între 1 580 și 1 670 °C.

Bazice, cum sînt cele *magnezitice* (85% MgO, iar restul SiO_2, Al_2O_3,, CaO, Fe_2O_3), cele *cromomagnezitice* (65—68% MgO, 20—30% Cr_2O_3, iar restul Fe_2O_3) și cele *dolomitice* (50—60% CaO, 30—40% MgO, iar restul Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3). Temperatura lor de topire este cuprinsă între 1 800—2 000 °C.

Neutre, cum sînt cele cromitice (85% cromit $Cr_2O_3 \cdot FeO$, 9% MgO, iar restul Fe_2O_3, CaO, Al_2O_3), precum și materialele refractare cu pînă la 90% C, din care se fac electrozii pentru cuptoarele electrice cu arc. Aceste materiale au temperatura de topire peste 2 000 °C.

b. Construcția și funcționarea furnalului

O secție-furnal dintr-un combinat siderurgic cuprinde:
— furnalul propriu-zis;
— instalații de închidere și încărcare;
— instalații de prîncălzire și suflare a aerului;
— instalații pentru captarea și epurarea gazelor de furnal;
— dispozitive pentru evacuarea fontei și zgurei;
— diverse instalații auxiliare (pentru obținerea masei de astupat, de granulare a zgurei etc.).

1) **Profilul furnalului.** Furnalul propriu-zis este un cuptor vertical cu secțiune circulară variabilă (fig. 188); la partea superioară are forma unui trunchi de con numit *cuvă*, care se continuă în jos cu o porțiune cilindrică numită *pîntece*, iar în sus cu *gura* furnalului. Sub pîntece se află *etalajul* sau *rezemătorul*, de formă tronconică, cu baza mare în sus, care se continuă în jos cu o parte cilindrică numită *creuzet*.

Forma spațiului de lucru al furnalului permite o circulație corectă a încărcăturii și gazelor. Astfel, forma tronconică a cuvei asigură coborîrea lină a încărcăturii, deoarece materialele solide coborînd în furnal se în-

Scanned with OKEN Scanner

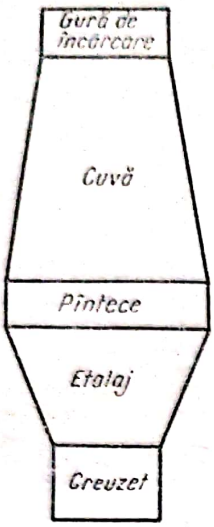


Fig. 188. Profilul furnalului.

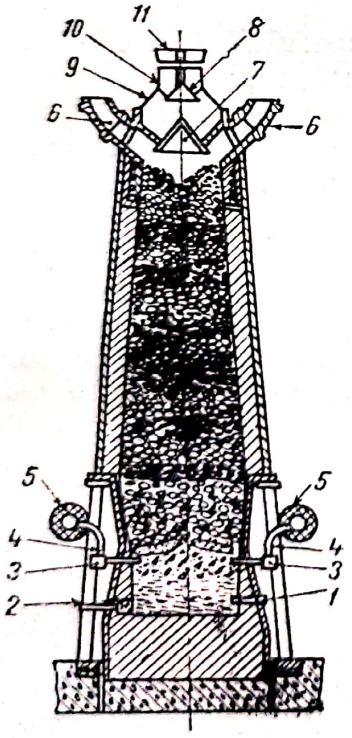


Fig. 189. Construcţia furnalului.

călzesc treptat şi îşi măresc volumul. De asemenea, în cuvă gazele circulînd de jos în sus se răcesc şi se contractă. Forma etalajului (îngustarea) corespunde procesului de topire a materialelor solide, al căror volum se micşorează.

2) **Construcţia furnalului.** Furnalul (fig. 189) este construit dintr-un blindaj exterior metalic, care în interior este căptuşit cu cărămizi refractare. În dreptul cuvei, blindajul este executat din tole de oţel nituite sau sudate. În dreptul etalajului şi creuzetului blindajul este alcătuit din plăci de fontă, prevăzute în interior cu canale, prin care circulă apa de răcire.

Creuzetul are două orificii: unul mai sus *1* pentru evacuarea zgurei şi altul *2* în partea de jos pentru evacuarea fontei topite.

La partea superioară a creuzetului se află gurile de vînt *3* (în număr de 12—18), prin care se introduce în furnal aerul adus prin ţevile *4* de la o conductă inelară izolată termic *5*, care înconjură furnalul. Lîngă fiecare gură de vînt există cîte un vizor cu sticlă de cobalt, pentru urmărirea procesului metalurgic din furnal.

La partea superioară a cuvei se găsesc dispozitivul de încărcare a furnalului şi conductele de evacuare a gazelor *6*.

Dispozitivul de alimentare este alcătuit din: conul mare *7*, conul mic *8* şi pîlniile *9*, *10* şi *11*. După ce s-a umplut cu materii prime pîlnia de încărcare *10*, se coboară conul mic *8* şi materiile prime cad din pîlnia 10 în pîlnia *9*. Se ridică apoi conul mic *8* în poziţia iniţială şi se umple cu material pîlnia de încărcare. Se coboară apoi conul mare *7*, astfel că materiile prime din pîlnia *9* cad în spaţiul de lucru al furnalului; după aceea, conul mare este adus în poziţia iniţială. Dispozitivul este astfel construit, încît să asigure încărcarea continuă a furnalului fără ieşirea gazelor în atmosferă.

Minereul, cocsul şi fondanţii sînt aduse la gura furnalului *1* cu ajutorul schipurilor *2* (elevatoare de construcţie specială, prevăzute cu şine de cale ferată, pe care rulează doi vagoneţi) (fig. 190). Cînd un vagonet se descarcă la gura furnalului, celălalt se încarcă la baza schipului.

Scanned with OKEN Scanner

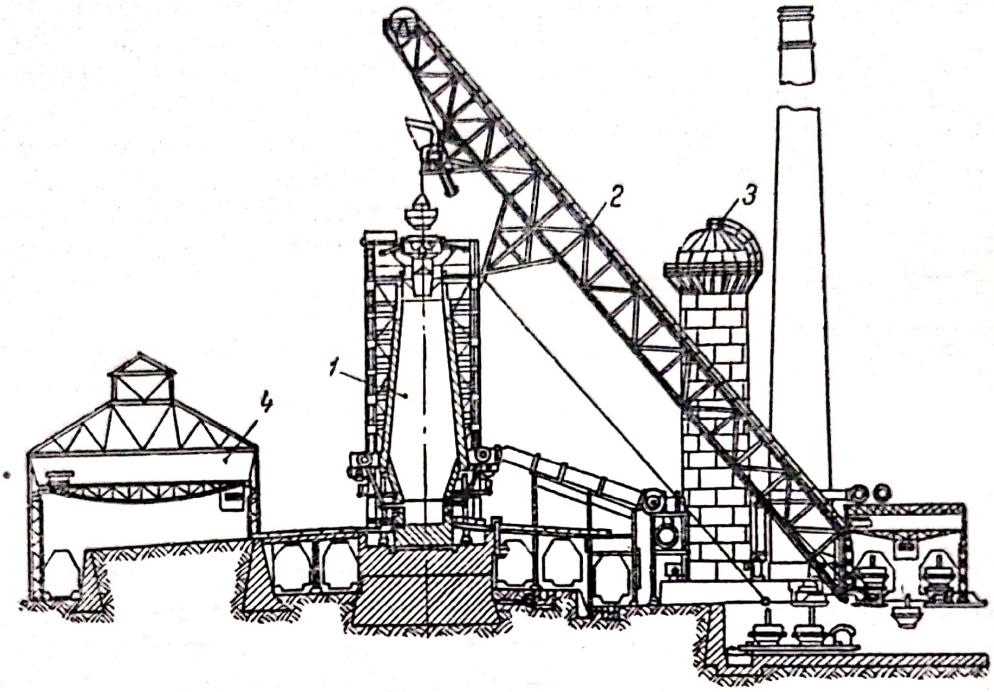


Fig. 190. Schema furnalului cu construcţiile auxiliare.

În figura 190 se poate vedea şi amplasarea cauperului *3* şi a podului rulant *4*, folosit pentru transportul oalelor cu fontă topită.

Un furnal posedă următoarele *caracteristici tehnice principale*:

— *înălţimea totală H*, care se consideră distanţa de la gura de evacuare a fontei pînă la partea superioară a pîlniei conului mare. La furnalele moderne cu cocs $H = 28—33$ m, iar la cele cu mangal, de 18—22 m;

— *diametrul creuzetului d*, care la furnalele cu cocs este de 7,5—8 m, iar la cele cu mangal, de 3,6 m;

— *volumul util* este volumul spaţiului cuprins între nivelul de încărcare şi fundul creuzetului. În ţara noastră s-au înlocuit furnalele mici cu furnale de 700 şi 1 000 m³ la Reşiţa şi Hunedoara, iar la Galaţi se construieşte un furnal de 1 700 m³.

3) **Procesele metalurgice din furnal.** Materiile prime, încărcate în straturi suprapuse, coboară treptat, fiind încălzite pe parcurs de curentul ascendent de gaze, care provin din arderea cocsului, în dreptul gurilor de vînt. Gazele, cedînd căldură încărcăturii, se răcesc de la 1 800—1 900 °C (cît au la baza etalajului) pînă la 250—350 °C (cît au ieşirea din furnal). În urma acestui contact, încărcătura suferă o serie de transformări fizico-chimice din care rezultă fonta şi zgura, lichide, ce se scurg în crezut.

Procesele fizico-chimice care au loc în furnal sînt schematic reprezentate în figura 191:

Descompunerea materialelor sub influenţa căldurii şi îndepărtarea substanţelor volatile.

Scanned with OKEN Scanner

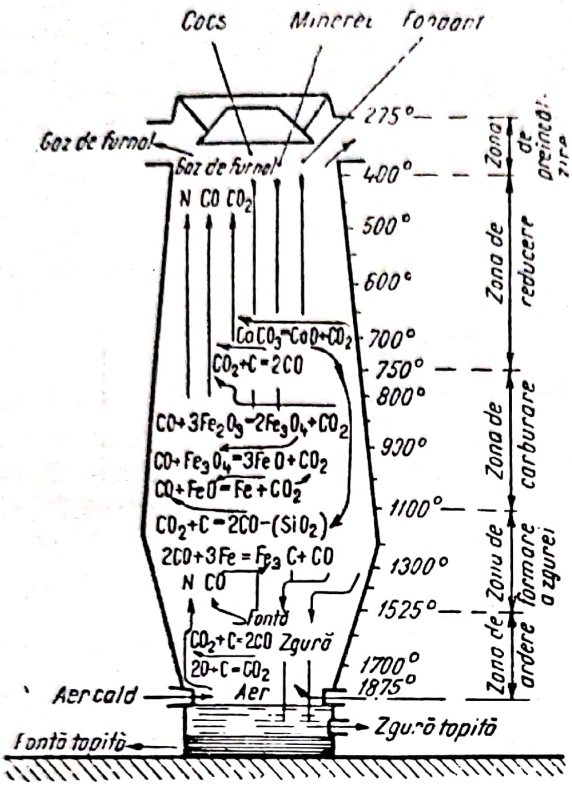


Fig. 191. Procesele fizico-chimice din furnal.

În zonele superioare ale furnalului are loc deshidratarea încărcăturii și descompunerea carbonaților (reacții endoterme).

Siderita se descompune la 400 °C:

$$3FeCO_3 \rightleftarrows Fe_3O_4 + 2CO_2 + CO;$$
$$\Delta H = +\ 57{,}8\ \text{kcal}.$$

Calcarul se descompune la 900 °C:

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2;$$
$$\Delta H = +\ 42{,}9\ \text{kcal}.$$

Totodată se descompun și carbonații de mangan și de magneziu.

Reducerea oxizilor de fier, care începe în zonele superioare cu temperatură joasă (300—400 °C) și se termină în etalaj în zona temperaturilor maxime (1 700 °C). Reducerea poate fi efectuată indirect, cu ajutorul oxidului de carbon, la 400—950 °C, și direct, cu ajutorul carbonului, la peste 950 °C.

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2; \qquad \Delta H = -\ 8{,}8\ \text{kcal},$$
$$2Fe_3O_4 + 2CO \rightleftarrows 6FeO + 2CO_2; \qquad \Delta H = +\ 9{,}9\ \text{kcal},$$
$$6FeO + 6CO \rightleftarrows 6Fe + 6CO_2; \qquad \Delta H = -\ 19{,}5\ \text{kcal}.$$

Însumînd căldurile de reacție, se constată că global reducerea indirectă este exotermă. Reducerea indirectă avînd loc la temperaturi sub 950 °C se obține fier solid, spongios.

Reducerea directă este endotermă:

$$FeO + C = Fe + CO; \qquad \Delta H = +\ 34{,}4\ \text{kcal}.$$

Reducerea oxizilor de mangan este asemănătoare cu a oxizilor de fier.

Bioxidul de siliciu este redus în zonele cele mai calde ale cuptorului (1 400—1 800 °C).

$$SiO_2 + 2C = Si + 2CO; \qquad \Delta H = +\ 147{,}5\ \text{kcal}.$$

De asemenea se reduce anhidrida fosforică, rezultată prin descompunerea fosfatului de calciu de către bioxidul de siliciu.

$$P_2O_5 + 5C = 2P + 5CO; \qquad \Delta H = +\ 220{,}1\ \text{kcal}$$

Oxizii: Al_2O_3, CaO și MgO nu se reduc.

Scanned with OKEN Scanner

Carburarea fierului redus începe la temperatura de 1 100°C. O parte din fier se combină chimic cu carbonul formînd cementita Fe_3C, care se dizolvă în restul fierului. Prin această dizolvare temperatura de topire (care este 1 535°C pentru fierul pur) scade pînă la 1 130°C (pentru fonta cu 4,3% C) şi apar primele picături de fontă lichidă.

La carburare au loc reacţiile:

$$2CO = CO_2 + C$$
$$C + 3\,Fe = Fe_3C$$

sau global:

$$3Fe + 2CO = Fe_3C + CO_2$$

Formarea zgurei, adică topirea sterilului din minereu cu ajutorul fondanţilor, trebuie să înceapă după reducerea oxizilor de fier şi obţinerea fontei, pentru că altfel oxidul de fier trece în zgură fără a se reduce. Formarea zgurei începe de la 1 200°C şi este mai acentuată între 1 400 şi 1 700°C. Zgura topită se adună la partea superioară a creuzetului. Fonta, care este grea şi mai fluidă decît zgura, se scurge mai repede, separîndu-se pe fundul creuzetului sub stratul de zgură.

În zgură trece şi cenuşa cocsului. Componenţii principali ai zgurei sînt: SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO; în cantităţi mai mici mai conţine şi MnO, FeO, P_2O_5, CaS, MnS etc.

Caracterul chimic al zgurei este apreciat prin *indicele de aciditate i* dat de raportul:

$$i = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO}.$$

Valoarea lui *i* este de circa 2 pentru zgurele produse în furnalele cu mangal şi de circa 1 pentru cele produse în furnalele cu cocs. Zgura acidă (silicioasă) este mai puţin fluidă decît cea bazică (cu CaO).

Arderea combustibilului. Cocsul incandescent coboară pînă în zona gurilor de vînt, unde arde în curent de aer încălzit la 600—900°C.

$$C + O_2 = CO_2; \quad \Delta H = -94{,}4 \text{ kcal.}$$

În contact cu cocsul incandescent (în exces) din zonele următoare, bioxidul de carbon este redus la oxid de carbon:

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO; \quad \Delta H = +37 \text{ kcal.}$$

La temperaturi mai coborîte (sub 1 000°C), spre canalele de evacuare a gazelor, în prezenţa oxizilor de fier din şarjă, are loc şi reacţia inversă de descompunere a oxidului de carbon:

$$2CO \rightarrow CO_2 + C; \quad \Delta H = -37 \text{ kcal.}$$

O parte din oxidul de carbon serveşte la reducerea oxizilor din minereu, iar altă parte rămîne în gazul de furnal, care se evacuează pe la partea superioară a furnalului.

Scanned with OKEN Scanner

În vederea reducerii consumului specific de cocs, în țara noastră s-a folosit experimental la ardere în furnal aer îmbogățit în oxigen (la Hunedoara) și s-a adăugat metan (la Călan). În aceste condiții productivitatea furnalului crește cu circa 8,2%. În urma rezultatelor bune metoda se va extinde la toate furnalele de la Călan și Hunedoara.

c. Produsele furnalului

Produsele furnalului sînt *fonta, zgura* și *gazul de furnal.*

Fontele brute elaborate în furnal pot fi fonte de turnătorie, de afinare sau aliate.

Fontele de turnătorie, numite și fonte cenușii, conțin carbon sub formă de grafit lamelar. Ele se caracterizează printr-un conținut mare de siliciu (1,25—4%) și un conținut mic de mangan (0,5 — 1,3%). În stare lichidă sînt foarte fluide, din care cauză umplu bine toate golurile formei de turnare. Prezența grafitului face ca aceste fonte să fie relativ moi și ușor de prelucrat (cu mașini-unelte).

Fontele de afinare, numite fonte albe, au un conținut de siliciu mai mic (0,9—1,6%). Culoarea albă a spărturii acestor fonte, precum și duritatea mare (care le face greu de prelucrat) se datorește prezenței cementitei (Fe_3C). Fontele albe sînt destinate elaborării oțelului.

Fontele aliate conțin siliciu sau mangan, sau ambele elemente în procente mai mari decît 5%. De exemplu: ferosiliciul cu 12—14% Si, fonta oglindă cu 10—25% Mn, fonta silicioasă-oglindă cu 12% Si și 20% Mn și feromanganul cu 60—80% Mn.

Ținînd seama de conținutul și destinația lor, precum și de combustibilul folosit, fontele se pot clasifica și nota cu simboluri în felul următor:

- FONTE BRUTE
  - OBIȘNUITE
    - pentru turnătorie
      - de cocs, *FK*
      - de mangal, *FL*
      - speciale, *FX*
    - pentru afinare
      - de cocs, *FAK*
      - de mangal, *FAL*
  - ALIATE
    - silicioase, *FS*
    - manganoase (oglindă) *FOg*
    - sllico-manganoase (silico-oglindă) *FSOg*

Zgura, care rezultă în cantități ce variază între 700—1 100 kg/t de fontă, are în funcție de compoziția ei următoarele utilizări:

Din zgura acidă (silicioasă) se fabrică vată de zgură, folosită pentru izolări termice.

Din zgura bazică se fabrică:

— ciment de zgură — prin măcinarea zgurei și amestecarea ei cu 20—25% var (CaO) —;

Scanned with OKEN Scanner

— cărămizi de zgură — prin amestecarea zgurei cu 10% var și presare —;
— balast pentru calea ferată și șosele și pietriș pentru prepararea betonului.

Gazul de furnal, cu compoziția medie: 59% N_2, 24—30% CO, 15—17% CO_2, 2—3% H_2 și 1% carbon, are o putere calorifică de 900—1 000 kcal/m³. La elaborarea unei tone de fontă se produc circa 4 500 m³ de gaze.

În general, aproximativ 50% din cantitatea de gaz de furnal este utilizată pentru încălzirea instalațiilor anexe ale furnalului, iar restul rămîne disponibil pentru alte instalații.

Pentru a putea fi folosite, gazele trebuie purificate (epurate) de praful antrenat din furnal. Epurarea gazelor poate fi:

— *brută*, cînd conținutul în praf se reduce pînă la 1—4 g/m³ și se realizează cu ajutorul cicloanelor;
— *semifină*, cînd conținutul în praf este redus pînă la 0,3—0,5 g/m³ și se realizează prin spălare cu apă;
— *fină*, cînd conținutul de praf este redus la 0,01—0,02 g/m³ și se realizează în electrofiltre.

2. METALURGIA OȚELULUI

Trecerea fontei în oțel constă în reducerea cantității de carbon și a celorlalte elemente însoțitoare, Si, Mn, P, S, pînă la procentele admise (tabela 19). Elementele însoțitoare sînt trecute în zgură sub formă de silicați: $MnSiO_3$, $CaSiO_3$ sau sînt evacuate sub formă de gaze: CO și CO_2.

Tabela 19

Compoziția chimică (%) a fontei și oțelului obișnuit

Material	C	Mn	Si	P
Fontă	3,8 —4,2	0,9 —1,7	0,7—1,5	0,15 —2,00
Oțel	0,15—0,20	0,30—0,60	0,0—0,30	0,015—0,060

Reducerea conținutului de carbon, *decarburarea*, se realizează în procesul de *afinare* a fontei prin oxidarea carbonului cu oxigen. În acest proces are loc și oxidarea unei părți din fier. De aceea, este necesară o *dezoxidare* prin adăugare de feroaliaje (ferosiliciu, feromangan), cu care se formează oxizi de siliciu și mangan ce trec în zgură, iar fierul rămîne în oțelul topit.

Decarburarea nu poate fi oprită exact la procentul de carbon pe care trebuie să-l conțină oțelul și de aceea se execută o recarburare prin adăugare de carbon fie direct din cocs, fie prin adăugare de fontă.

Scanned with OKEN Scanner

În prezent se folosesc patru procedee pentru elaborarea oţelului:

— afinarea fontei în convertizoare prin suflare de aer (procedeul Bessemer şi procedeul Thomas) sau de oxigen;

— afinarea fontei şi a fierului vechi în cuptoare cu vatră după procedeul Martin, acid sau bazic;

— afinarea fierului vechi în cuptoare electrice;

— topirea fierului vechi în cuptoare cu creuzet.

a. Elaborarea oţelului în convertizoare

Elaborarea oţelului în convertizoare constă în suflarea de aer sau de oxigen în masa de fontă topită provenită din furnal, cînd au loc următoarele procese:

— oxidarea elementelor însoţitoare din fontă (C, Mn, Si, P);

— încălzirea băii metalice de la temperatura fontei topite adusă din furnal (1250—1350°C) la temperatura de topire a oţelului (1 600—1 650°C), pe seama reacţiilor exoterme de oxidare a impurităţilor, fără a fi necesară folosirea combustibililor;

— agitarea băii metalice, care face ca afinarea să aibă loc uniform în toată masa de fontă topită.

Procedeele de producere a oţelului în stare lichidă prin suflare de aer în fonta topită au fost descoperite în secolul trecut şi s-au diversificat în procedee acide şi bazice. Prin procedeul acid, descoperit de Bessemer în anul 1856, care foloseşte un convertizor cu căptuşeală refractară acidă din cărămidă silicioasă) se poate prelucra numai fonta cu un conţinut mare de siliciu şi conţinut redus de fosfor şi sulf. Prin procedeul bazic descoperit de Thomas în anul 1878, ce foloseşte convertizoare cu căptuşeală bazică (din dolomită) se pot prelucra şi fonte cu un conţinut ridicat de fosfor.

În procedeul clasic al convertizoarelor oxigenul se introduce odată cu aerul atmosferic (insuflat prin orificiile de la partea inferioară a convertizorului), cu oxizii de fier din minereul sau ţunderul adăugat în fonta topită şi poate rezulta din bioxidul de carbon produs prin descompunerea calcarului adăugat ca fondant. Folosirea oxigenului pur ar fi putut să asigure o intensificare a procesului. Ideea folosirii unui jet de oxigen pur a fost experimentată pentru prima oară în 1948 în Elveţia şi apoi în 1949 la Uzina din Linz în Austria, după care s-au construit convertizoare şi la Donawitz tot în Austria. (De aceea procedeul este denumit şi Linz-Donawitz sau L—D).

De atunci procedeul elaborării oţelului în convertizoare cu oxigen s-a răspîndit foarte repede în defavoarea procedeelor clasice cu aer. În anul 1969, 42% din producţia mondială de oţel a fost elaborată în convertizoare cu oxigen.

Scanned with OKEN Scanner

În țara noastră nu funcționează convertizoare cu aer (Bessemer sau Thomas). La Combinatul siderurgic-Galați s-au construit convertizoare moderne, cu oxigen.

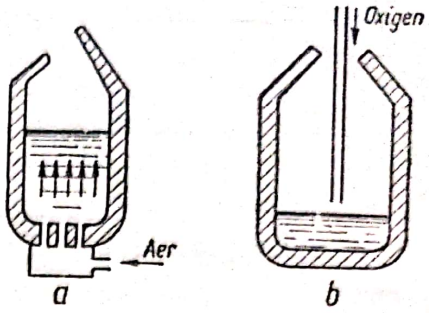


Fig. 192. Convertizoare: *a* — cu aer; *b* — cu oxigen.

Convertizorul cu oxigen (fig. 192). Oxigenul se insuflă (cu viteză supersonică) printr-o țeavă izolată termic și răcită cu apă, așezată în centrul convertizorului, vertical, la 200 mm de suprafața fontei lichide.

Ca materie primă se folosește fontă lichidă, 78—85%, și fier vechi, 15—22% Spre deosebire de fonta prelucrată în convertizoarele cu aer, fonta folosită în convertizoarele cu oxigen nu trebuie să aibă o anumită compoziție.

Ca materiale auxiliare se utilizează calcarul și varul metalurgic, fluorura de calciu și bauxita.

La contactul cu baia metalică, cea mai mare parte din oxigen reacționează cu ea și numai circa 10% se reflectă și reacționează cu gazele, transformînd parțial CO în CO_2. Fonta transformată în oțel avînd densitate mai mare se scufundă și îi ia locul fonta din apropiere. Aceasta face ca întreaga cantitate de fontă să treacă prin zona de reacție.

Moleculele de oxigen sînt descompuse în atomi, datorită forțelor de atracție foarte puternică, pe care le exercită asupra lor atomii de fier cu care vin în contact în baia metalică. Dizolvarea oxigenului în baia metalică este un proces puternic endoterm. Atomii de oxigen dizolvați reacționează cu atomii de fier, după un proces exoterm, formînd complecși de tipul Fe_xO, care spre deosebire de moleculele chimice nu au un caracter fix, atomii de fier și oxigen putîndu-se schimba cu alți atomi vecini. Procesul global este endoterm și din această cauză conținutul maxim de oxigen în fierul topit crește cu temperatura (de la 0,18% la 1 525° pînă la 0,34% la 1 700°).

Calculele efectuate arată că probabilitatea oxidării directe a elementelor însoțitoare din fontă cu oxigen este mică și că oxidarea lor nu are loc direct cu oxigenul gazos ci indirect cu atomii de oxigen dizolvați în baia metalică

$$Si + 2O = SiO_2$$
$$Mn + O = MnO$$
$$C + O = CO$$

Elementele însoțitoare se oxidează și datorită contactului lor cu zgura care conține mulți oxizi de fier

$$Si + 2FeO = SiO_2 + 2Fe$$
$$Mn + FeO = MnO + Fe$$
$$C + FeO = CO + Fe$$

Scanned with OKEN Scanner

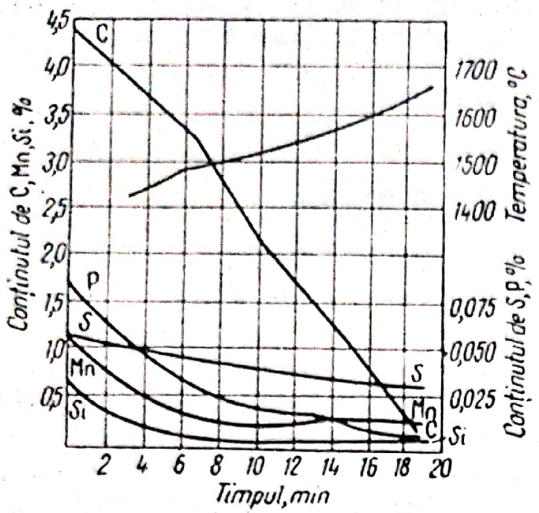


Fig. 193. Variația compoziției chimice și a temperaturii oțelului în convertizorul cu oxigen în raport cu timpul

Oxidarea elementelor însoțitoare are loc (în timp) în ordinea afinității lor chimice față de oxigen (fig. 193). Siliciul cu cea mai mare afinitate față de oxigen se oxidează aproape în întregime pînă în minutul 7 de la începutul suflării oxigenului.

Oxidarea manganului are loc pînă în minutul al zecelea, conținutul de mangan din baie scăzînd; după minutul al zecelea (la 1 530°) începe să crească din nou datorită reacției oxidului de mangan din zgură (care acoperă oțelul topit) cu fierul sau cu carbonul. Are loc regenerarea manganului.

Oxidarea carbonului se face în primele minute cu viteză mai mică și numai după ce se termină oxidarea siliciului și se încetinește oxidarea manganului crește viteza de decarburare.

Oxidarea fosforului începe chiar din primul minut (spre deosebire de celelalte procedee, M a r t i n, electrice, B e s s e m e r, T h o m a s); aceasta constitue unul din avantajele convertizorului cu oxigen care permite afinarea fontelor bogate în fosfor. Aceasta se explică prin formarea rapidă (datorită suflării de oxigen) a unei zgure bazice active (cu CaO adăugat ca fondant).

$$2P + 5FeO + 3CaO = Ca_3(PO_4)_2 + 5Fe$$

Sulful, care se găsește ca FeS, solubilă în baia metalică, nu se îndepărtează prin oxidare ci printr-un proces dintre zgură și baia metalică în care sulful trece în sulfuri insolubile în oțel:

$$FeS + MnO = MnS + FeO$$

$$FeS + MgO = MgS + FeO$$

$$FeS + CaO = CaS + FeO$$

Procesul tehnologic al elaborării oțelului în convertizoarele cu oxigen constă în umplerea convertizorului (adus în poziție înclinată) cu fier vechi și apoi cu fontă lichidă; se readuce convertizorul în poziție verticală și se încarcă cu 40—60% din cantitatea de var calculată pentru formarea zgurii. Se suflă oxigen și pe parcursul suflării se adaugă restul de var și de clorură de calciu pentru mărirea fluidității zgurii. Cînd flacăra se micșorează brusc, datorită consumării carbonului, se oprește suflarea de oxigen, se basculează convertizorul, se măsoară temperatura (care crește la circa 1 630°) și se iau probe pentru analiza oțelului. Dacă conținutul de carbon este sub limita inferioară admisă se recarburează oțelul prin adăugare

Scanned with OKEN Scanner

de cocs de petrol în timpul evacuării lui în oala de turnare. În oală se realizează şi dezoxidarea cu feromangan, ferosiliciu sau aluminiu:

$$FeO + Mn = Fe + MnO$$

$$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$$

$$2(FeO) + 4/3Al = 2Fe + 2/3Al_2O_3$$

Tot în oala de turnare se introduc şi elementele de aliere sub formă de feroaliaje sau de metale tehnic pure. Unele elemente cu afinitate chimică mică faţă de oxigen (ca Ni, Mo, Co) se introduc direct în convertizor.

Oţelăria de la Combinatul metalurgic Galaţi este dotată cu trei convertizoare de 130—150 t fiecare (dintre care două în continuă funcţionare) asigurînd o capacitate de producţie de 2,5 milioane t. oţel pe an. Procesele sînt automatizate folosind aparatură modernă de automatizare inclusiv televiziune industrială, care asigură o funcţionare deosebit de bună instalaţiilor din oţelărie.

b. Elaborarea oţelului în cuptorul Martin

Ideea lui Martin de a decarbura fonta prin topire cu fier vechi a fost pusă în aplicare în 1864, după ce fraţii Siemens au descoperit, în 1861, încălzirea regenerativă.

Cuptoarele Martin cu flacără şi cu regeneratoare de căldură permit obţinerea de temperaturi ridicate 1 700—1 750°C pentru topirea oţelului. Regenerarea căldurii constă în preîncălzirea aerului şi a gazului combustibil pe seama căldurii gazelor evacuate.

În funcţie de compoziţia chimică a materialului refractar al vetrei şi a fontei de afinare se deosebesc: *Procedeul Martin acid şi procedeul Martin bazic*, iar în funcţie de natura încărcăturii se deosebesc următoarele variante ale procedeului Martin (acid sau bazic): procedeul cu fier vechi şi fontă lichidă, la care încărcătura este formată din 40—60% fier vechi şi restul din fontă brută lichidă de la furnal; procedeul cu fier vechi şi fontă solidă, la care încărcătura este formată din 70—75% fier vechi şi restul fontă de furnal solidă (lingouri) şi procedeul cu fier vechi, fontă lichidă de afinare şi minereu de fier, cu încărcătura formată din 2—3% fier vechi, 70—75% fontă lichidă de afinare de la furnal şi 20—25% minereu de fier.

Prin folosirea fontei lichide se realizează reducerea perioadei de topire, duratei elaborării şi consumului de combustibil.

Cuptoarele Martin pot fi fixe sau basculante. Cel mai răspîndit este cuptorul Martin fix (fig. 194), cu vatră dreptunghiulară, înclinată cu 5—10% (pentru scurgerea oţelului), formată din plăci de fontă acoperite cu cărămidă refractară acidă (silice) sau bazică (dolomită, magnezită). Acelaşi material refractar este folosit şi la zidirea pereţilor. Bolta nefiind în contact cu baia metalică sau cu zgura se construieşte din cărămidă refrac-

Scanned with OKEN Scanner

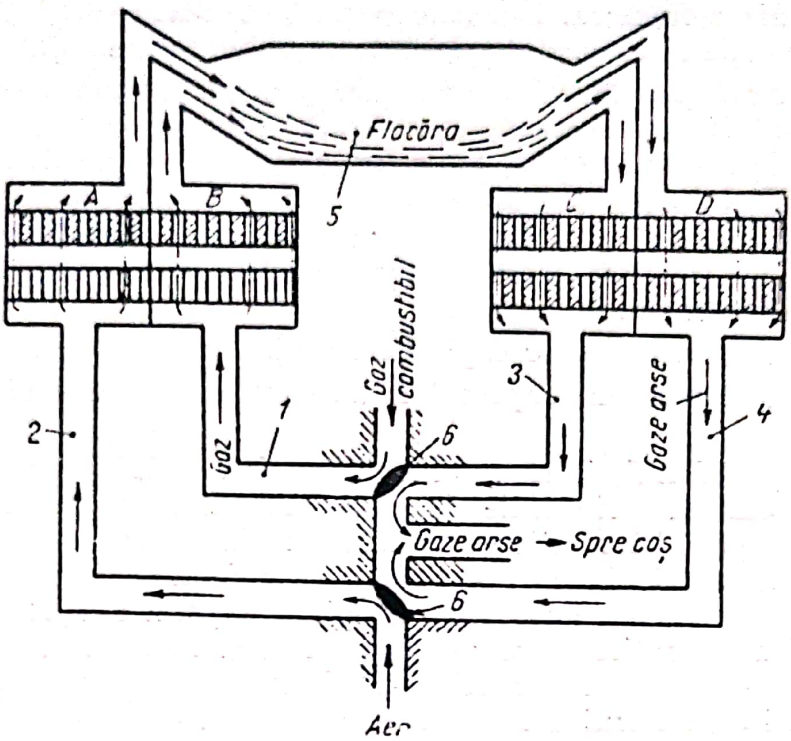


Fig. 194. Circulația gazelor în cuptorul Siemens-Martin.

tară specială (silice). Cuptorul este prevăzut cu 3 sau 5 uși din fontă, căptușite cu material refractar, în partea lor opusă găsindu-se gura cu jgheabul de evacuare a oțelului. Pentru ca sub jgheabul de evacuare al zgurei să se poată așeza oala de turnare, cuptorul este suspendat pe un schelet metalic, la o înălțime de 5—8 m deasupra solului halei.

Sub platforma de lucru de pe care se face încărcarea cuptorului se găsesc camerele regeneratoare pline cu grilaje din cărămizi refractare. Camerele regeneratoare se instalează în perechi de ambele părți ale cuptorului (în timp ce o pereche se încălzește, cealaltă cedează căldura ei aerului și gazului combustibil).

În figura 194 este reprezentat în secțiune un cuptor Martin fix, care folosește combustibili gazoși (gazul de cocserie, gazul de furnal, gazele naturale), lichizi (păcură) sau solizi (în urma gazeificării).

Gazul intră prin conducta *1* în camera regeneratoare *B* în care se încălzește (la 1 200—1 350 °C) și apoi trece spre spațiul de lucru al cuptorului *5*. Aerul intră prin conducta *2* în camera *A*, unde se încălzește (la 1 100—1 200 °C) și trece prin capetele de ardere spre spațiul de lucru al cuptorului. La ieșirea din capetele de ardere, gazul preîncălzit întîlnind aerul, de asemenea preîncălzit, arde formînd o flacără ce străbate cuptorul pînă în partea opusă, realizînd în cuptor o temperatură de 1 650—1 750 °C. Gazele arse se despart în două curente și intră prin canale separate în camerele regeneratoare *C* și *D*, în care, cedînd o parte din căldură,

Scanned with OKEN Scanner

încălzesc zidăria refractară. Din camerele regeneratoare *C* şi *D* gazele arse ies prin conductele *3* şi *4* şi sînt orientate de valve *6* spre coş.

După un timp de 15—20 min se schimbă poziţia valvelor, astfel că aerul intră prin conducta *4* în camera *D*, iar gazul prin conducta *3* în camera *C* în care se preîncălzesc, apoi are loc arderea, gazele arse încălzesc grilajele din camerele *A* şi *B*, şi se repetă procesul în sens invers.

Elaborarea unei şarje durează 4—9 ore, în funcţie de dimensiunile cuptorului, felul încărcăturii şi al combustibilului şi de gradul mecanizării încărcării şi descărcării.

Cuptoarele Martin au o capacitate de 5 pînă la 400 t.

Procesul metalurgic din cuptorul Martin cuprinde următoarele faze principale:

Încărcarea şarjei trebuie să se facă cît mai repede, pentru a se evita pierderile de căldură prin uşile de încărcare deschise. Pentru aceasta la introducerea materialelor solide se folosesc încărcătoare compuse dintr-un braţ rotativ orizontal, de care se prinde o cutie metalică numită troacă, în care se introduce materialul pentru topit în cuptor. Braţul este prevăzut cu un mecanism de rotire, care răstoarnă troaca în cuptor. Fonta lichidă se încarcă cu oale de turnare printr-un jgheab, după ce în prealabil s-a realizat încălzirea puternică a încărcăturii solide.

Topirea şarjei trebuie să se producă într-un timp cît mai scurt, pentru a nu se produce o oxidare prea înaintată a carbonului şi ferului.

Afinarea cuprinde oxidarea impurităţilor (cu ajutorul oxidului feros din zgură) însoţită de o fierbere a băii şi aducerea metalului pînă la procentul de carbon necesar, dezoxidarea şi aducerea oţelului la conţinutul de siliciu şi mangan cerut.

Evacuarea zgurei;

Dezoxidarea şi finisarea (alierea) prin adăugare de feroaliaje şi elemente de aliere.

Evacuarea oţelului în oala de turnare, în care se adaugă o cantitate suplimentară de feroaliaje.

1) **Procedeul Martin acid.** În acest caz, fonta folosită trebuie să aibă un conţinut redus de sulf şi fosfor (maximum 0,05% S şi 0,05% P), conţinutul de siliciu putînd fi ridicat (1—1,5% Si). Ca fondant se foloseşte nisip cuarţos.

Spre deosebire de procesul din convertizoare, unde oxidarea carbonului din fontă se face prin insuflarea oxigenului, în cuptorul Martin acid sau bazic oxidarea are loc în urma reacţiei dintre oxigenul liber din atmosfera cuptorului şi zgura formată în cuptor. Oxidul feros (FeO) din zgură se oxidează transformîndu-se în oxid fero-feric (Fe_3O_4); o parte din acesta se împrăştie în masa de zgură, iar restul venind în contact cu fierul suferă o reducere după reacţia:

$$Fe_3O_4 + Fe = 4FeO$$

Scanned with OKEN Scanner

O parte din oxidul feros format rămîne în zgură, iar altă parte trece în baia de metal, în care au loc reacţiile:

$$2FeO+Si=SiO_2+2Fe; \qquad \Delta H=-76{,}6 \text{ kcal},$$

$$FeO+Mn=MnO+Fe; \qquad \Delta H=-28{,}6 \text{ kcal},$$

$$FeO+C=Fe+CO; \qquad \Delta H=+37{,}9 \text{ kcal}.$$

Oxizii formaţi se combină între ei trecînd în zgură:

$$SiO_2+FeO=FeSiO_3$$

$$SiO_2+MnO=MnSiO_3$$

Dezoxidarea oţelului acid se poate face în două variante:
— dezoxidarea cu feroaliaje introduse în baie la sfîrşitul afinării şi
— autodezoxidarea produsă de siliciu, redus din zgură de carbonul din baie după reacţia:

$$SiO_2+2C=Si+2CO; \qquad \Delta H=+152{,}4 \text{ kcal},$$

Siliciul rezultat reduce oxidul feros:

$$2FeO+Si=SiO_2+2Fe; \qquad \Delta H=-76{,}6 \text{ kcal}.$$

În cuptoarele Martin acide se produc oţeluri de calitate mai bună decît în cele bazice, dar pentru că timpul de eleborare este mai îndelungat, iar fosforul nu poate fi îndepărtat, se utilizează pe scară mai largă cuptoarele bazice.

2) **Procedeul Martin bazic.** Fonta folosită poate să conţină pînă la 2,2% P. Ca fondanţi se folosesc: carbonatul de calciu, oxidul de calciu, dolomita şi, adesea, pentru mărirea fluidităţii zgurei, fluorura de calciu. Oxidarea siliciului, manganului şi carbonului au loc întocmai ca la procedeul acid. Procesul de formare a zgurei însă este diferit:

$$SiO_2+CaO=CaO\cdot SiO_2$$

Oxidul feros nu mai este legat de silice sub formă de silicat de fier, ci difuzează în metal şi în zgură după legea repartiţiei; pentru îndepărtarea lui trebuie mărită cantitatea de zgură prin adăugarea de var. Fosforul este oxidat de oxidul feros şi trecut în zgură ca fosfat de calciu:

$$2P+5FeO=P_2O_5+5Fe; \qquad \Delta H=-47{,}8 \text{ kcal},$$

$$P_2O_5+3FeO=3FeO\cdot P_2O_5; \qquad \Delta H=-52{,}3 \text{ kcal},$$

$$3FeO\cdot P_2O_5+3CaO=3CaO\cdot P_2O_5+3FeO; \qquad \Delta H=-108{,}3 \text{ kcal}.$$

Pentru reţinerea fosforului, cantitatea de zgură trebuie să fie mare, ceea ce întîrzie încălzirea băii. De aceea se preferă încărcături la care fosforul să nu depăşească 0,3%. În aczul unui conţinut mai mare de fosfor se îndepărtează zgura şi se formează alta cu mai mult var.

Scanned with OKEN Scanner

Dezoxidarea oţelului se realizează cu feroaliaje (feromangan şi ferosiliciu) sau cu aliaje *AMS* (aluminiu, mangan, siliciu). După dezoxidare se introduc în baia metalică feroaliajele (ferocrom, ferotitan) sau metalele pure (nichel, cupru etc.) necesare obţinerii oţelurilor aliate.

c. Elaborarea oţelului în cuptoare electrice

Pentru acest procedeu, energia calorică necesară topirii metalelor rezultă prin transformarea energiei electrice. Valoarea energiei calorice (Q, în calorii) este dată de legea lui J o u l e:

$$Q = 0{,}24\ R \cdot I^2 \cdot t.$$

Relaţia arată că pentru a obţine o energie calorică mare este nevoie de o intensitate mare de curent. De aceea, în circuitul electric al cuptoarelor electrice se introduc transformatoare, pentru obţinerea de curent electric de intensitate mare şi joasă tensiune.

Cuptoarele electrice folosite la elaborarea oţelului pot fi cu arc sau cu inducţie.

La cuptoarele electrice cu arc căldura este dată de arcul electric care se stabileşte între doi sau mai mulţi electrozi (din grafit sau din cărbune amorf).

Cuptoarele cu arc pot fi cu acţiune indirectă sau cu acţiune directă.

La cuptoarele cu acţiune indirectă, arcul electric se stabileşte între electrozi, deasupra metalului, astfel încît curentul electric nu trece prin metal (fig. 195). Acestea sînt cuptoare cu radiaţie (din care cauză au randament, redus), folosite mai ales la topirea metalelor neferoase. Încălzirea metalului făcîndu-se neuniform, este necesară oscilarea sau rotirea cuptorului pentru amestecarea băii.

La cuptoarele cu acţiune directă, arcul electric trece prin baia metalică pe care o încălzeşte uniform şi deci nu mai este necesară amestecarea. Aceste cuptoare sînt de două tipuri:

— cuptoare cu vatră conducătoare (fig. 196, *a*);

— cuptoare cu vatră neconducătoare (fig. 196, *b*), prevăzute numai cu electrozi verticali. Tipul cel mai folosit (şi la noi în ţară) funcţionează cu curent trifazic şi are trei electrozi.

Cuptoarele cu vatră neconducătoare pot fi de capacitaţi mici 1—5 t, mijlocii 5—20 t şi mari 20—200 t. Ele sînt formate dintr-o cuvă din tablă de oţel. Vatra şi peretele cuptorului sînt zidite din cărămizi acide (silica) sau bazice (magnezita). În corpul cuptorului sînt prevăzute deschideri de încărcare şi evacuare a oţelului. Orificiul de evacuare se continuă cu un jgheab metalic, căptuşit cu cărămidă refractară. Cuptorul este acoperit cu o boltă demontabilă, prevăzută cu trei orificii pentru introducerea electrozilor în cuptor. Pentru evacuarea zgurei şi a metalului, cuptorul este basculat cu ajutorul unui motor electric.

Scanned with OKEN Scanner

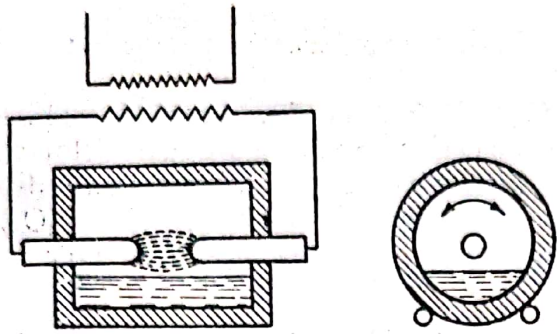


Fig. 195. Cuptor electric cu arc cu încălzire indirectă.

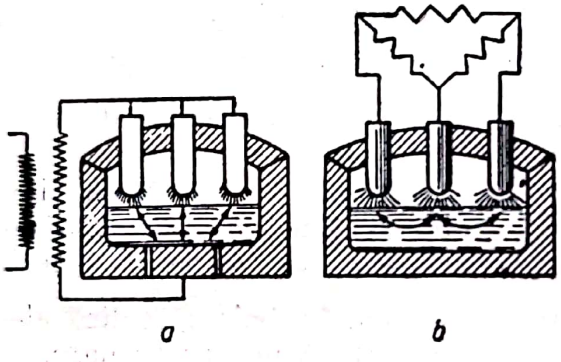


Fig. 196. Cuptoare electrice cu arc cu încălzire directă.

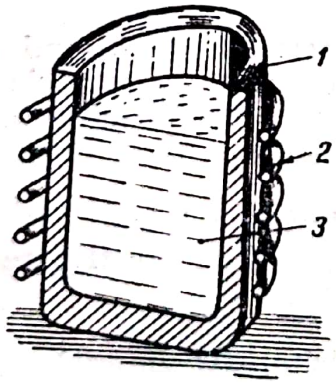


Fig. 197. Cuptor electric cu inducție.

Cuptoarele electrice cu inducție, de joasă frecvență (50 Hz) sau de înaltă frecvență (500 — 2 000 Hz), funcționează pe principiul transformatoarelor electrice (o bobină primară alimentată cu curent alternativ produce un curent de inducție într-o bobină secundară). La cuptoarele electrice de înaltă frecvență (fig. 197), bobina primară *2* este o țeavă de cupru (răcită în interior cu apă), înfășurată pe un creuzet de ceramică *1*. Circuitul secundar este chiar baia de oțel *3*, iar curenții induși, turbionari (curenți Foucault) dezvoltă prin efect Joule căldura necesară topirii.

Elaborarea oțelului în cuptoare electrice cu arc se poate executa cu sau fără oxidare.

Elaborarea oțelului fără oxidare se folosește cînd încărcătura metalică are o compoziție chimică apropiată de aceea a oțelului care se elaborează. Topirea și dezoxidarea se petrec sub un strat de zgură reducătoare, formată din var (CaO), fluorină (CaF_2), cocs măcinat și dezoxidanți (feroaliaje).

Elaborarea oțelului cu oxidare se folosește cînd încărcătura metalică conține elemente dăunătoare care trebuie înlăturate. Principalii componenți ai încărcăturii sînt fierul vechi, fonta (pentru mărirea conținutului de carbon din baie), minereul de fier (pentru oxidarea elementelor însoțitoare), fondanții (CaO, $CaCO_3$, CaF_2, SiO_2) și dezoxidanți (feroaliaje, aluminiu și cocs măcinat). Pentru obținerea oțelurilor aliate se folosesc feroaliaje, ca: ferocromul, feromanganul, ferosiliciul, feromolibdenul, ferotitanul, ferowolframul etc.

În funcție de conținutul de fosfor și sulf al încărcăturii și la elaborarea

Scanned with OKEN Scanner

oţelului cu oxidare în cuptoare electrice se distinge un procedeu bazic şi un procedeu acid.

La elaborarea oţelului cu oxidare se disting următoarele perioade:

1) **Încărcarea şi topirea.**

2) **Oxidarea elementelor însoţitoare** (C, Si, Mn şi P). Spre deosebire de cuptoarele Martin, în cuptoarele electrice oxidarea impurităţilor se face numai de către oxizii de fier din încărcătură, din minereu sau din ţunder. Oxizii (elementelor însoţitoare) formaţi (SiO_2, MnO, P_2O_5) trec în zgură. Pentru îndepărtarea fosforului, evacuarea zgurei se face în mai multe rînduri.

3) **Dezoxidarea şi desulfarea,** care se realizează prin introducerea în cuptor a unui amestec de var, fluorură de calciu şi cocs măcinat. Carbonul din cocs are rolul de a reduce oxidul feros din zgură şi permite astfel trecerea unor noi cantităţi de oxid feros din baia metalică în zgură (conform legii repartiţiei). Dezoxidarea este completată prin adăugare de ferosiliciu mărunt. Zgura devine albă, datorită dispariţiei oxizilor de fier.

Sulful trece din baia metalică în zgură conform reacţiilor:

$$CaO + FeS + C = CaS + Fe + CO; \qquad \Delta H = +33{,}7 \text{ kcal},$$

$$CaO + MnS + C = CaS + Mn + CO; \qquad \Delta H = +60{,}1 \text{ kcal}.$$

Aceste reacţii nu mai sînt reversibile, ca în cazul procedeului Martin, datorită prezenţei carbonului, care, oxidîndu-se la oxid de carbon, părăseşte mediul de reacţie şi deci reacţiile nu pot avea loc în sens contrar.

4) **Finisarea oţelului.** După dezoxidare se adaugă în baia metalică elementele de aliere, se aduce baia la temperatura cerută pentru turnare, se menţine liniştită 10—15 min pentru separarea impurităţilor nemetalice şi a gazelor, şi apoi se evacuează în oala de turnare.

Elaborarea oţelului în cuptoare electrice prezintă următoarele avantaje:

— obţinerea unui oţel cu o cantitate redusă de oxid feros, datorită lipsei flăcării oxidante în cuptor;

— posibilitatea folosirii unor cantităţi importante de deşeuri de oţel aliat, pierderile de elemente de aliere prin ardere fiind foarte mici;

— realizarea unei temperaturi înalte în cuptor, care permite elaborarea unor oţeluri aliate, cu un conţinut mare de elemente de aliere, greu fuzibile (W, V, Mo etc.);

— eliminarea foarte avansată a fosforului şi sulfului;

— aducerea cuptorului în scurt timp la regimul de funcţionare şi reglare uşoară a temperaturii (prin varierea tensiunii);

— utilizarea raţională a căldurii.

Oţelul electric este superior calitativ celorlalte, dar datorită consumului mare de energie electrică (500—700 kWh/t de oţel carbon şi circa 1 000 kWh/t de oţel aliat) procedeul electrometalurgic este limitat mai ales la oţelurile scumpe aliate.

Scanned with OKEN Scanner

d. Clasificarea oţelurilor

Oţelurile se pot clasifica după următoarele criterii :

După metodele de elaborare, în ordinea calităţii oţelurilor se disting: oţelul electric, obţinut în cuptoare cu inducţie, oţelul Martin acid, oţelul electric obţinut în cuptoare cu arc, oţelul Martin bazic.

După compoziţia chimică se deosebesc : oţeluri-carbon şi oţeluri aliate.

După utilizare se disting : oţeluri de construcţie, de scule şi cu destinaţii speciale.

După procedeul de fasonare la care au fost supuse după elaborare se deosebesc : oţeluri turnate, forjate, laminate şi trase.

Calitatea oţelurilor din ţara noastră este precizată de standarde de stat, care cuprind :

— compoziţia chimică a oţelurilor ;
— caracteristicile fizico-mecanice ;
— modul de prelucrare ;
— marcajul fiecărui fel de oţel.

Oţelurile se marchează prin litere care indică modul de obţinere a oţelului şi cifra care indică rezistenţa la tracţiune. De exemplu, OT 40 înseamnă oţel turnat, cu rezistenţa la tracţiune de 40 kgf/mm² ; OL 50 oţel laminat, cu rezistenţa la tracţiune 50 kgf/mm².

Oţelurile aliate se notează prin două cifre, care arată conţinutul de carbon în sutimi, urmate de o literă sau două, care arată simbolul elementelor de aliere, iar la sfîrşit de o cifră, care arată conţinutul mediu din elementul de aliere. De exemplu, un oţel cu crom şi nichel : 13 CN 45, care conţine 0,13% C şi 4,5% Ni.

B. METALURGIA METALELOR NEFEROASE

Metalele neferoase se clasifică în mod obişnuit, în :

— Metalele neferoase grele, Cu, Sn, Pb, Zn etc.
— Metale neferoase uşoare, Al, Mg şi aliajele lor.
— Metale preţioase, Au, Ag, Pt.
— Metale rare, W, V, Mo, Ti, Zr, Nb, Hf.

Dintre metalele neferoase vor fi tratate numai cele mai des întrebuinţate, Cu, Pb, Zn şi Al şi cele care se obţin în cantităţi mai mari.

Scanned with OKEN Scanner

1. Metalurgia cuprului

Denumirea de *cupru* a fost dată de romani, după numele insulei Cipru, unde a fost găsit în stare nativă.

Cuprul a fost utilizat încă de oamenii preistorici, care topind minereurile de staniu ce însoţesc pe cele de cupru au obţinut bronzul, din care au confecţionat arme şi unelte.

Cuprul se găseşte rar în stare nativă. El este răspîndit mai ales combinat, formînd peste 150 de minereuri, care pot fi grupate în: minereuri sulfuroase, oxidice şi complexe.

Cele mai importante minereuri de cupru care se găsesc în natură în cantităţi mari sînt: *covelina* CuS, *calcozina* Cu_2S, *calcopirita* $CuFeS_2$, *bornita* Cu_3FeS_3, *malachitul* $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, *azuritul* $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, *crisocolul* $mCuO \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$, *cupritul* Cu_2O *şi tenoritul* CuO.

În ţara noastră, minereul cel mai răspîndit este *calcopirita*, ce se găseşte sub forma unor minereuri complexe care conţin de obicei: calcopirită, blendă, pirită, galenă, metale preţioase (aur, argint). Conţinutul în cupru al unui astfel de minereu se ridică la 2—3%.

În general, conţinutul în cupru al minereurilor este relativ mic, circa 2% .Minereurile cu 2—5% cupru sînt rare.

Pentru prelucrarea minereurilor este necesară îmbogăţirea lor prealabilă. Înbogăţirea se face frecvent prin flotaţie selectivă. În urma flotaţiei minereurilor sulfuroase se pot obţine concentrate cu 15—20% Cu.

Minereurile de cupru se prelucrează pe cale *pirometalurgică*, cînd au fost îmbogăţite în cupru, sau pe cale *hidrometalurgică*, cînd sînt mai sărace în cupru, în special minereurile oxidice.

a. Pirometalurgia cuprului

Procesul tehnologic clasic global de prelucrare a minereurilor sulfuroase este redat în schema circulaţiei materialelor din figura 198.

Fazele cele mai importante ale procesului de fabricaţie sînt: prăjirea, topirea şi rafinarea.

1) **Prăjirea** se mai efectuează încă în cuptoare cu vetre suprapuse, în uzinele vechi, şi în cuptoare cu strat fluidizat, în uzinele noi. Cuptoarele sînt identice cu cele folosite la prăjirea piritei — în fabricile de acid sulfuric (pag. 226). Deosebirea între cele două procese constă în aceea că prăjirea concentratelor de cupru nu se face pînă la completa oxidare a sulfului, încît o parte din sulf rămîne în minereu, pentru a se putea forma „mata" (un amestec de sulfuri de cupru şi fier) în faza următoare.

Prăjirea concentratelor se realizează pe seama căldurii rezultate din reacţiile exoterme de oxidare a sulfurilor şi nu necesită o încălzire suplimentară din exterior. Odată cu oxidarea şi îndepărtarea sulfului, în timpul prăjirii se elimină prin volatilizare şi arsenul, stibiul etc.

Scanned with OKEN Scanner

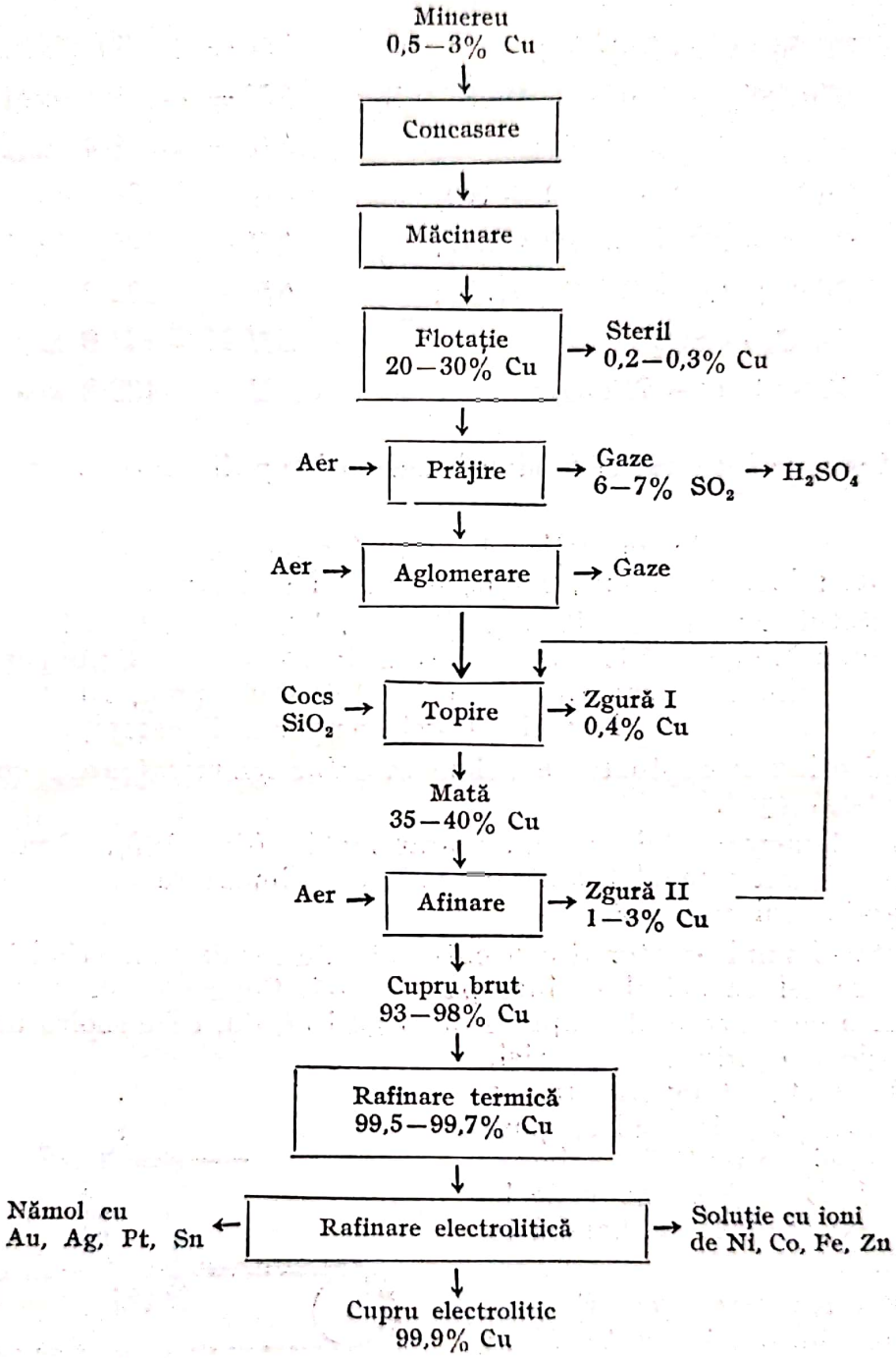


Fig. 198. Schema circulației materialelor în procesul pirometalurgic de obținerea cuprului.

Scanned with OKEN Scanner

În procesul de prăjire au loc următoarele reacţii de descompunere şi oxidare a mineralelor şi de oxidare a produşilor lor de descompunere:

$$2FeS_2 \rightarrow 2FeS + S_2; \qquad \Delta H = +\ 39\ \text{kcal}$$
$$4CuFeS_2 \rightarrow 2Cu_2S + 4FeS + S_2; \qquad \Delta H = +\ 8{,}4\ \text{kcal}$$
$$4CuS \rightarrow 2Cu_2S + S_2; \qquad \Delta H = +\ 8{,}4\ \text{kcal (400 °C)}$$
$$CuS + 3/2O_2 \rightarrow CuO + SO_2; \qquad \Delta H = -\ 96{,}8\ \text{kcal}$$
$$Cu_2S + 2O_2 \rightarrow 2CuO + SO_2; \qquad \Delta H = -125{,}5\ \text{kcal}$$
$$2FeS + 3O_2 \rightarrow 2FeO + 2SO_2; \qquad \Delta H = -223{,}8\ \text{kcal}$$
$$S + O_2 \rightarrow SO_2; \qquad \Delta H = -141{,}9\ \text{kcal}$$
$$4FeO + O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3; \qquad \Delta H = -138{,}2\ \text{kcal}$$

În cuptoare se introduc şi fondanţii necesari topirii pentru mată (calcar, cuarţ).

2) **Aglomerarea** este operaţia de transformare cu ajutorul căldurii a bucăţilor de minereu mărunt, prăjit, în bucăţi mai mari.

Concentratul care a suferit o prăjire parţială este supus la o a doua prăjire oxidantă, condusă la o temperatură de 900—1 100 °C; în aceste condiţii, o parte din componenţii concentratului (CaO, SiO_2, Al_2O_3) formînd eutectice se topesc, iar prin răcire leagă componenţii netopiţi.

Cele mai utilizate cuptoare de aglomerare sînt aglomeratoarele cu bandă D w i g h t-L l o y d.

Banda aglomeratorului este un grătar mobil (fig. 199). Concentratul prăjit cade în mod regulat dintr-o pîlnie de alimentare *1*, pe o extremitate a grătarului mobil *2*.

Cu ajutorul unui arzător *3* concentratul este încălzit superficial pînă la roşu, în aşa fel ca sulful să înceapă să ardă. Concentratul incandescent trece o dată cu grătarul deasupra a două guri (*4*, *4'*), care aspiră un curent puternic de aer prin masa şarjei. În felul acesta, temperatura se ridică brusc pînă la topirea parţială a şarjei urmată de aglomerare. Produsul aglomerat cade la cealaltă extremitate a bandei în vagonete.

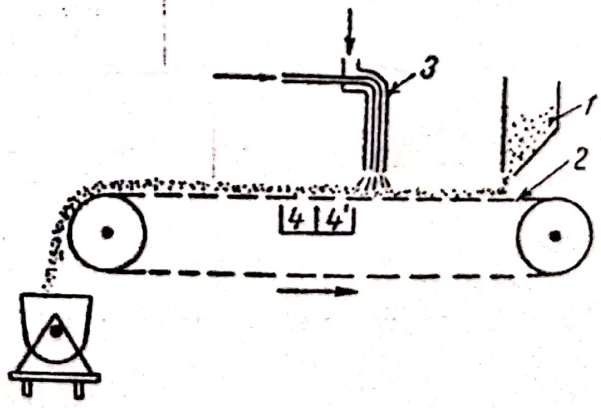


Fig. 199. Aglomerator cu bandă.

Aglomerarea este necesară pentru că în cuptoarele verticale în care se face topirea nu se pot folosi pulberi.

3) **Topirea.** Aglomeratul este constituit în cea mai mare parte din

oxizi şi sulfuri de cupru şi fier. Acesta se amestecă cu cocs, care, în prezenţa oxigenului şi bioxidului de sulf din gaze, este oxidat:

$$2C+2SO_2=2CO_2+S_2; \qquad \Delta H=-46{,}1 \text{ kcal},$$

$$C+O_2=CO_2; \qquad \Delta H=-94{,}4 \text{ kcal}.$$

În cursul operaţiei de topire FeS (puţin stabilă) se oxidează trecînd în FeO şi SO_2. Oxidul feros fiind un oxid bazic dă cu fondantul acid, SiO_2, silicatul de fier, care se elimină în zgură. Cu această ocazie trece în zgură şi oxidul feros, obţinut prin prăjirea anterioară.

$$2FeS+3O_2=2FeO+2SO_2; \qquad \Delta H=-222{,}0 \text{ kcal},$$

$$2FeO+SiO_2=2FeO\cdot SiO_2; \qquad \Delta H=-22{,}2 \text{ kcal}.$$

Oxizii de cupru formaţi la prăjirea concentratului sulfuros sau în timpul topirii, datorită marii afinităţi a cuprului pentru sulf reacţionează cu FeS trecînd în Cu_2S.

$$Cu_2O+FeS=Cu_2S+FeO$$

Oxidul feros rezultat din această reacţie se elimină în zgură.

În procesul de topire nu se consumă întreaga cantitate de sulfură feroasă, ci o parte rămîne împreună cu sulfura cuproasă sub formă de soluţie solidă numită m a t ă. În afară de Cu_2S şi FeS, în mată se mai găsesc şi alte sulfuri (de Zn, Pb), precum şi metale preţioase dizolvate.

Mata şi zgura fiind nemiscibile se separă după un timp de repaus în două straturi. Zgura, avînd greutatea specifică mai mică, se ridică deasupra, iar mata se depune la fund.

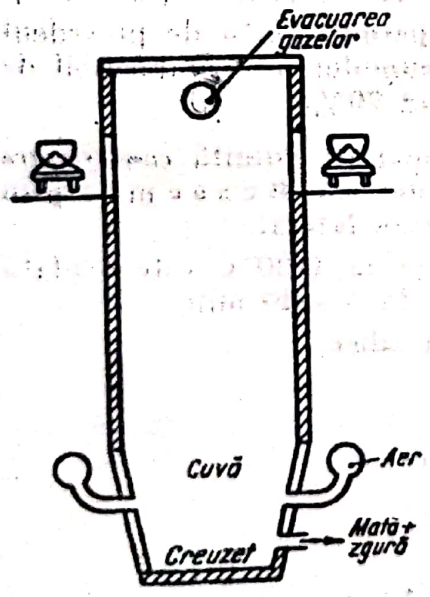


Fig. 200. Cuptor de topire cu manta de apă.

Zgura este formată din FeO şi din oxizi proveniţi din fondant şi gangă, ca: SiO_2, CaO, MgO, Al_2O_3. În zgură rămîn şi cantităţi mici de cupru (0,4%), care constituie o pierdere.

Ca urmare a trecerii FeO în zgură, mata s-a îmbogăţit în cupru (30—45%).

Pentru topirea aglomeratelor cuproase se folosesc cuptoare cu cuvă (în instalaţiile de mică capacitate) şi cuptoare cu vatră, care sînt economice dacă au capacităţi mari.

Unul din cuptoarele frecvent folosite (fig. 200) este cuptorul vertical cu cuvă W a t e r-J a c k e t (cu manta de apă). Partea inferioară a cuvei, unde temperatura este mai ridicată, se construieşte din cutii de tablă de

oțel, în interiorul cărora circulă un curent de apă rece. Zgura îngheață pe pereții interiori ai cutiilor, formînd un strat termoizolant.

Minereul, fondanții și cocsul în bucăți de la 30 la 100 mm se încarcă prin guri de încărcare la partea superioară a cuptorului și coboară treptat, întîlnindu-se cu gazele calde care urcă în cuptor.

Căldura necesară procesului de topire se asigură prin arderea cocsului și prin oxidarea sulfurilor. Ca rezultat al transformărilor fizice și chimice ale componenților șarjei se formează mata și zgura. Acestea se pot evacua din creuzet prin orificii separate sau pot fi evacuate împreună într-un creuzet exterior, în care se separă după greutatea specifică.

Aerul necesar arderii este introdus prin gurile de vînt, așezate la partea superioară a creuzetului.

În 1964, la Combinatul Chimico-metalurgic de la Baia-Mare s-a pus în funcțiune o nouă uzină pentru metalurgia cuprului.

La această uzină se folosesc concentrate cuprifere împreună cu pirite aurifere, care conțin 12—13% Cu și 36—38% S. Prelucrarea după metoda clasică (prăjire urmată de topire în cuptor cu flacără) necesită un număr mare de agregate, suprafețe clădite mari, transportul materialului prăjit, pierderea sau recuperarea greoaie a sulfului de la topire. De aceea s-a adoptat procedeul de *topire în suspensie* de la Harjavalta (Finlanda), după care fazele de prăjire și topire se realizează în același utilaj.

Căldura dezvoltată prin arderea sulfului este folosită la topire. Fazele de prăjire și topire se realizează concomitent, obținîndu-se gaze cu 14—15% SO_2 și mate cu 55—60% Cu.

Temperatura ridicată a gazelor la ieșirea din cuptor permite producerea de abur într-un cazan și preîncălzirea aerului necesar prăjirii (la 500°C).

Realizarea instalației de topire în suspensie permite, față de procedeul clasic de prăjire și topire, o reducere a consumului de combustibil de 62,5%, energie electrică de 15% și de manoperă 20%.

4) **Afinarea.** Mata topită este supusă unei operații numită *convertizare* sau *afinare*, în convertizoare care se deosebesc de cele Bessemer prin aceea că au gurile pentru suflarea aerului plasate lateral.

Mata introdusă în convertizor în stare topită la 1100°C este oxidată prin suflarea unui curent puternic de aer, timp de 30—40 min.

La încărcătura convertizorului se adaugă și silice.

Au loc reacțiile:

$$2FeS+3O_2=2FeO+2SO_2$$

$$FeO+SiO_2=FeSiO_3$$

$$Cu_2S+3/2O_2=Cu_2O+SO_2$$

$$2Cu_2O+Cu_2S=6Cu+SO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

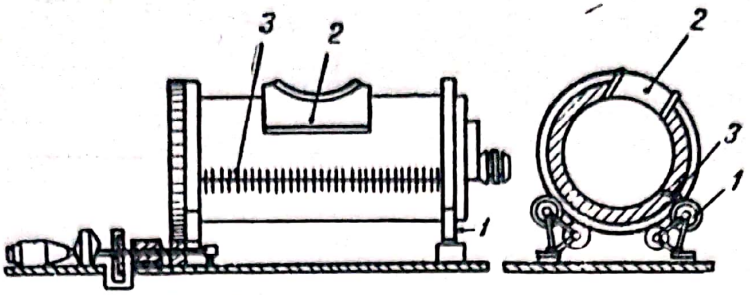


Fig. 201. Convertizor orizontal.

În prima etapă se oxidează sulfura de fier, rezultînd oxidul de fier, care se zgurifică. Aceste reacţii fiind exoterme asigură un mers autotermic al procesului de convertizor, la o temperatură de 1 000—1 200 °C.

În a doua etapă, continuîndu-se suflarea aerului, se oxidează parţial sulfura cuproasă, rezultînd oxid cupros care reacţionează cu sulfura cuproasă, cu formarea cuprului brut.

Cuprul obţinut se numeşte *cupru negru* sau cupru de convertizor şi conţine 93—98% Cu.

Cel mai răspîndit tip de convertizor este cel orizontal cilindric (fig. 201), alcătuit dintr-o manta de oţel, căptuşită în interior cu cărămizi de magnezită. Convertizorul este sprijinit pe role *1* şi se poate roti cu ajutorul unui motor electric în ambele sensuri. Încărcarea şi descărcarea convertizorului se face printr-un orificiu dreptunghiular *2*. Gurile pentru suflarea aerului *3* sînt plasate pe generatoarea cilindrului.

Rafinarea cuprului de convertizor se realizează prin două operaţii consecutive:

— rafinarea termică, urmată de
— rafinarea electrolitică.

5) **Rafinarea termică** constă în oxidarea impurităţilor ca: Fe, Pb, Co, Ni, sau volatilizarea parţială a As şi Sb, şi se realizează în două etape: topirea oxidantă şi dezoxidarea cu recîştigarea compactităţii.

Rafinarea cuprului prin oxidare se aseamănă cu afinarea oţelului în convertizor. La trecerea curentului de aer prin metalul topit se oxidează întîi (conform legii maselor) cuprul, care se găseşte în concentraţia cea mai mare:

$$4Cu + O_2 = 2Cu_2O$$

În etapa următoare, Cu_2O cedează oxigenul impurităţilor, care au o afinitate mai mare pentru oxigen decît cuprul.

$$Cu_2O + Me \rightleftarrows 2Cu + MeO$$

Majoritatea impurităţilor trec în zgură, iar oxizii volatili (As_2O_3, Sb_2O_3 şi SO_2) se elimină din cuptor odată cu gazele.

Scanned with OKEN Scanner

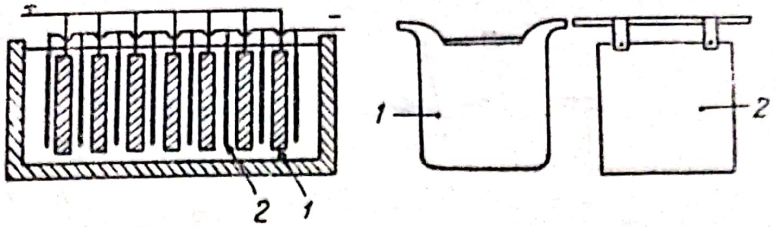


Fig. 202. Baie de electroliză.

După oxidarea impurităţilor cuprul nu este maleabil, deoarece conţine în soluţie oxid cupros şi bioxid de sulf. Eliminarea acestora se face în a doua etapă, de *recîştigare a compactităţii*.

Pentru aceasta se introduc în baia de metal topit bucăţi de lemn verzi, care la temperatura băii eliberează la început abur ce antrenează SO_2, iar după aceea CO, H_2, hidrocarburi şi carbon, care reduc Cu_2O.

Cuprul rafinat termic conţine 99,5—99,7% Cu. Zgura care rezultă, mai conţine 35—60% Cu şi se retopeşte.

6) **Rafinarea electrolitică** se foloseşte pentru obţinerea de cupru de mare puritate, necesar în special conductoarelor, sau pentru separarea metalelor preţioase, cînd acestea se găsesc în cantităţi mari în cuprul rafinat termic.

Cuprul rafinat termic, turnat în forme, se aşază la anodul băii de electroliză *1* (fig. 202). Catodul este format din plăci subţiri de cupru pur *2*. Electroliza se realizează în căzi de lemn sau beton, căptuşite cu tablă de plumb sau material plastic. Ca electrolit se utilizează o soluţie de $CuSO_4$, acidulată cu H_2SO_4.

În soluţie $CuSO_4$ ionizează:

$$CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

La trecerea curentului electric, cationii Cu^{2+} se îndreaptă spre catod, unde primind 2 electroni se neutralizează şi se depun.

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

În acelaşi timp, anionii SO_4^{2-} mergînd la anod reacţionează cu ionii de cupru rezultaţi prin pierderea a cîte doi electroni şi refac $CuSO_4$.

$$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$$

Cuprul trece de la anod la catod, iar impurităţile, Ni, Co, Fe, Zn etc., trec în soluţie (nu se depun pe catod, avînd un potenţial mai electronegativ). Impurităţile insolubile care conţin Au, Ag, Pt cad pe fundul băii electrolitice sub formă de mîl.

Consumul de energie electrică este de 250—300 kWh/t.

Scanned with OKEN Scanner

Cuprul electrolitic destinat prelucrării în sîrmă, tablă, ţevi etc. se retopeşte şi se toarnă în lingouri.

Puritatea cuprului electrolitic este de minimum 99,55% Cu.

Rafinarea termică şi electrochimică se realizează în ţara noastră la Combinatul chimico-metalurgic din Baia-Mare.

5. Utilizările cuprului

Principala întrebuinţare a cuprului este la fabricarea conductoarelor electrice.

Pe scară foarte mare cuprul este folosit şi sub formă de aliaje.

Aliajele cuprului pot fi împărţite în trei grupe:

Bronzuri
- obişnuite din Cu—Sn (10—15% Sn)
- speciale
  - Cu—Sn—Zn— pentru robinete (88 Cu, 10—8 Sn şi 2—4% Zn)
  - Cu—Al— bronzuri de Al (2—20% Al)

Bronzurile se utilizează turnate sau laminate.

Alamă din Cu—Zn (10—45% Zn).

Din alamă se obţin piese turnate şi laminate. Alama se prelucrează uşor şi are rezistenţă mecanică şi chimică bună.

Aliaje cu destinaţie specială:

— Aliajele de Cu—Ni (50% Ni) — numite Monel, se întrebuinţează la confecţionarea arcurilor pentru mobile, cuie, şuruburi etc.

— Aliaje pentru rezistenţe electrice, ca nichelina — Cu—Ni—Zn şi constantul Cu—Ni—Mn, cu mare rezistivitate electrică.

2. METALURGIA PLUMBULUI

Plumbul este foarte răspîndit în natură, însă din cele peste 150 de minereuri de plumb cunoscute numai *galena* (PbS) se exploatează pe scară industrială.

În ţara noastră, plumbul se găseşte sub formă de minereuri complexe (în regiunea Maramureş şi în Munţii Apuseni, la Zlatna), care în afară de galenă conţin şi alte sulfuri, ca: blendă ZnS, pirită FeS_2, calcopirită $CuFeS_2$, stibină Sb_2S_3 şi cuarţ (gangă) SiO_2.

Aceste minereuri se supun unui proces de preparare, care constă în sfărîmare, clasare şi concentrare prin flotaţie selectivă.

În urma flotaţiei se obţin mai multe concentrate metalifere: plumbos, folosit pentru obţinerea plumbului, zincos pentru zinc, piritos pentru acid

Scanned with OKEN Scanner

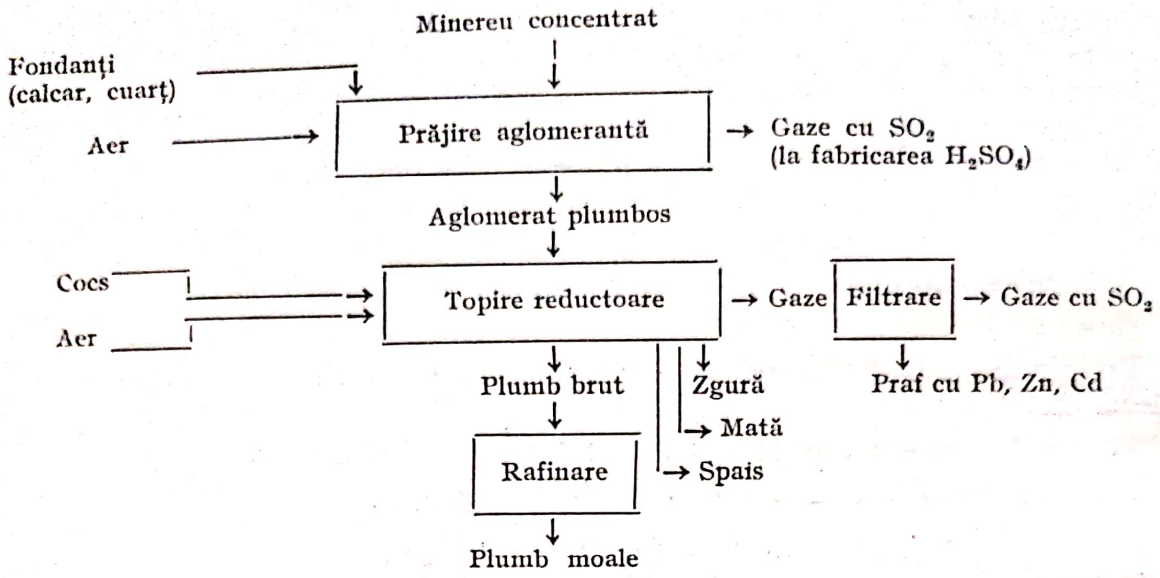


Fig. 203. Schema circulației materialelor în procesul pirometalurgic de obținere a plumbului.

sulfuric și cupros pentru cupru. Din concentratul plumbos (sulfură), plumbul se extrage, în țara noastră, printr-un procedeu pirometalurgic, după schema de circulație a materialelor, reprezentată în figura 203.

a. Pirometalurgia plumbului

Concentratele plumboase, obținute în urma flotației minereurilor complexe, conțin pe lîngă PbS și alte sulfuri, cum sînt: ZnS, $CuFeS_2$, FeS_2, Ag_2S, Sb_2S_3.

1) **Prăjirea aglomerantă.** Prin prăjire sulful se transformă în SO_2 și SO_3, iar metalele sînt trecute în oxizi și sulfați. Principalul component al concentratului plumbos suportă în procesul prăjirii aglomerante următoarele transformări:

$$2PbS+3O_2=2PbO+2SO_2; \qquad \Delta H = -201 \text{ kcal.}$$

$$SO_2+1/2O_2 \rightleftarrows SO_3; \qquad \Delta H = -23{,}4 \text{ kcal.}$$

$$PbO+SO_3=PbSO_4; \qquad \Delta H = -73{,}0 \text{ kcal.}$$

Sulfura de plumb se aprinde la temperaturi între 300 și 380 °C, în funcție de granulație, și se topește la 1 135 °C. În timpul prăjirii ea nu se oxidează total și de aceea în aglomeratul plumbos se găsește oxid, sulfat și sulfură de plumb.

Formarea sulfatului de plumb nu este dorită, deoarece ulterior, în timpul topirii reducătoare, acesta se transformă din nou în sulfură de plumb.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru evitarea formării sulfatului de plumb trebuie condus procesul la temperaturi ridicate de prăjire (700—900°C), la care formarea trioxidului de sulf nu se mai produce (pag. 229) şi ca urmare nici a sulfatului de plumb.

În condiţiile procesului de prăjire, o parte din sulfurile iniţiale (PbS, FeS, As_2S_3 etc.) şi din oxizii formaţi (PbO, Sb_2O_3 etc.) se pot înmuia sau chiar topi, provocînd aglomerarea materialului; se formează silicaţi ($xPbO \cdot ySiO_2$) şi feriţi ($xPbO \cdot yFe_2O_3$) de plumb, cu puncte de înmuiere şi topire relativ scăzute (700—850°C).

În şarja de aglomerare se introduc şi fondanţii necesari operaţiei de topire: minereu cuarţos, minereu aurifer şi calcar. Calcarul, disociindu-se cu absorbţie de căldură, împiedică creşterea locală a temperaturii. Tot pentru reglarea temperaturii, înainte de aprindere materialele se udă (cu 8—10% apă). Apa evaporîndu-se provoacă şi afinarea materialelor, mărindu-le permeabilitatea pentru gaze.

Prăjirea aglomerantă a concentratului de plumb se poate realiza dintr-o dată cu ajutorul aglomeratoarelor cu bandă, care prezintă dezavantajul recirculării gazelor sulfuroase; se execută întîi o prăjire în cuptoare cu vatră rotativă pînă la un conţinut de 6—7% S, urmată de o aglomerare pe aglomeratoare cu bandă pînă la un conţinut de 1% S.

În cazul aglomerării cu prăjirea prealabilă a materialului, componenţii încărcăturii variază între următoarele limite: concentrat plumbos crud 20—35%; concentrat prăjit 15—20%; cuarţ 5—8%; calcar 5—8%; material de retur (aglomerat cu o granulaţie mai mică de 25 mm) 30—40%.

Componenţii încărcăturii, dozaţi, sînt trecuţi într-un amestecător unde are loc şi umezirea lor, şi apoi la aglomerator.

2) **Topirea reducătoare** a materialului aglomerat se realizează în cuptoare cu cuvă, asemănătoare din punct de vedere constructiv cu cele de la topirea cuprului. În cuptor se mai introduce cocs, care are rolul de combustibil şi de reducător şi oxizi de fier şi fier vechi, pentru a micşora pierderile de plumb prin mată (fierul reducînd sulfura de plumb la plumb).

Odată cu reducerea oxidului de plumb se reduc şi ceilalţi oxizi metalici la metalele respective (Pb, Sb, As, Cu, Zn şi Fe), colectînd totodată şi metalele preţioase. Fierul, calciul, aluminiul, magneziul şi zincul sînt transformate în silicaţi, zincaţi, aluminaţi etc. formînd *zgura*. Cuprul din impurităţi, avînd o mare afinitate pentru sulf, formează *mata*. O mare parte din arsen se volatilizează, iar restul împreună cu majoritatea stibiului redus formează deasupra plumbului un strat nemiscibil cu plumbul, numit„ *spais*". Astfel, în creuzetul de la baza cuptorului se obţin în ordine, în funcţie de densitate, 4 straturi.

— plumbul, care se toarnă în lingouri;
— spaisul, care este un amestec de arseniuri de zinc şi fier;
— mata, formată din sulfuri de cupru, fier şi plumb, care se recirculă la topirea materialelor cuproase;
— zgura.

Scanned with OKEN Scanner

În timpul topirii se petrec următoarele reacţii mai importante:

$$PbO + CO = Pb + CO_2$$

$$PbSO_4 + 4CO = PbS + 4CO_2$$

$$2PbO + C = 2Pb + CO_2$$

$$Pb_2SiO_4 + FeO = FeSiO_3 + 2PbO$$

$$Pb_2SiO_4 + CaO = CaSiO_3 + 2PbO$$

$$PbSO_4 + 4C = PbS + 4CO$$

$$FeO + C = Fe + CO$$

$$PbS + Fe = Pb + FeS$$

Plumbul brut, rezultat prin topire reducătoare, conţine 92—99% Pb, restul fiind Au, Ag, Cu, Sn, As, Sb, Zn, Bi şi Fe. Pentru îndepărtarea impurităţilor, precum şi pentru valorificarea metalelor preţioase, plumbul brut este *rafinat* prin două procedee: *pirometalurgic* şi *electrochimic*.

3) **Rafinarea pirometalurgică** a plumbului brut cuprinde 4 operaţii: operaţia de decuprare (îndepărtarea Cu); îndepărtarea Sn, As şi Sb; îndepărtarea Au şi Ag; îndepărtarea Zn.

Decuprarea se poare realiza prin două metode: prin licuaţie şi prin sulfurare.

În prima metodă, plumbul brut se menţine la o temperatură puţin mai ridicată deasupra temperaturii de topire a plumbului (340—360 °C). Cuprul, care are temperatura de topire mai ridicată decît a plumbului, se ridică la suprafaţa băii şi se îndepărtează cu ajutorul unei linguri.

În a doua metodă, se introduce în baia de plumb topit sulf elementar, care datorită afinităţii mari faţă de cupru reacţionează cu acesta dînd Cu_2S, ce se separă la suprafaţă. Această metodă duce la o decuprare foarte avansată.

Îndepărtarea Sn, As, Sb se realizează prin trasformarea acestor impurităţi în oxizi, care se ridică la suprafaţa băii sub formă de spumă. Oxigenul provine din PbO sau din insuflarea de aer în baia de metal topit.

Îndepărtarea Au şi Ag se realizează prin adăugare de zinc (în plumbul topit), care formează cu Au şi Ag combinaţii intermetalice (ZnAu, $AuZn_3$, Ag_2Zn_5) insolubile în plumb; aceşti compuşi se separă la suprafaţa plumbului topit, formînd un strat care se îndepărtează.

Îndepărtarea zincului rămas în plumb se face prin răcire la 318 °C. La această temperatură solubilitatea zincului în plumb scade la 0,5%. Restul de zinc se elimină prin oxidare cu aer şi abur.

Rafinarea plumbului se poate face şi pe cale *electrolitică*, folosind anozi de plumb brut şi catozi de plumb pur, într-o soluţie de fluosilicat de plumb. Plumbul electrolitic are o mare puritate (99,99%).

Scanned with OKEN Scanner

b. Utilizările plumbului

Plumbul se utilizează în cantităţi mari la fabricarea acumulatoarelor electrice şi în industria chimică, la confecţionarea rezervoarelor şi conductelor pentru acid sulfuric diluat.

Cantitatea cea mai mare de plumb se foloseşte însă la fabricarea aliajelor.

Aliajele plumbului se împart în trei grupe:

Aliaje antifricţiune (compoziţie pentru lagăre) ce se folosesc la confecţionarea cuzineţilor şi lagărelor. Ele conţin alături de Pb şi Sn, Cu, Sb.

Aliaje dure din Pb şi Sb, numite şi plumb antimonios, cu mare duritate şi rezistenţă chimică.

Aliaje uşor fuzibile, cu temperaturi de topire foarte coborîte. De exemplu, aliajul pentru lipit cu cositor şi aliajul „Wood" aliaj cuaternar format din Pb, Cd, Sn şi Hg, ce se topeşte la 60 °C şi se foloseşte la siguranţele electrice.

3. METALURGIA ZINCULUI

Principalul minereu de zinc, blenda (ZnS), se găseşte sub formă de minereu complex care mai conţine galenă, calcopirită şi pirită, în regiunea Maramureş, în Munţii Apuseni, în Banat şi Moldova.

Procedee de obţinere a zincului. Minereurile complexe sînt concentrate prin flotaţie selectivă; din concentrat zincul se extrage apoi prin procedeul pirometalurgic sau hidrometalurgic.

a. Pirometalurgia zincului

Obţinerea Zn prin *procedeul pirometalurgic* este redată în schema circulaţiei materialelor din figura 204.

1) **Prăjirea** se execută în cuptoare cu vetre multiple şi în cuptoare în strat fluidizat (similare cu cele folosite la prăjirea piritei). Ambele procedee se folosesc la Uzinele Chimico-Metalurgice Copşa-Mică.

Are loc reacţia:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2; \qquad \Delta H = -220 \text{ kcal.}$$

2) **Aglomerarea.** După prăjire, 7,5% din sulf rămîne în concentratul de Zn. Desulfurarea concentratului continuă în aglomeratoare circulare. Încărcătura supusă aglomerării este formată din 15% concentrat zincos crud (cu circa 32% S), 25% concentrat zincos prăjit (4,5% S), 58% aglomerat retur (cu 2% S) şi 2% prafuri volatile (cu circa 7% S).

Scanned with OKEN Scanner

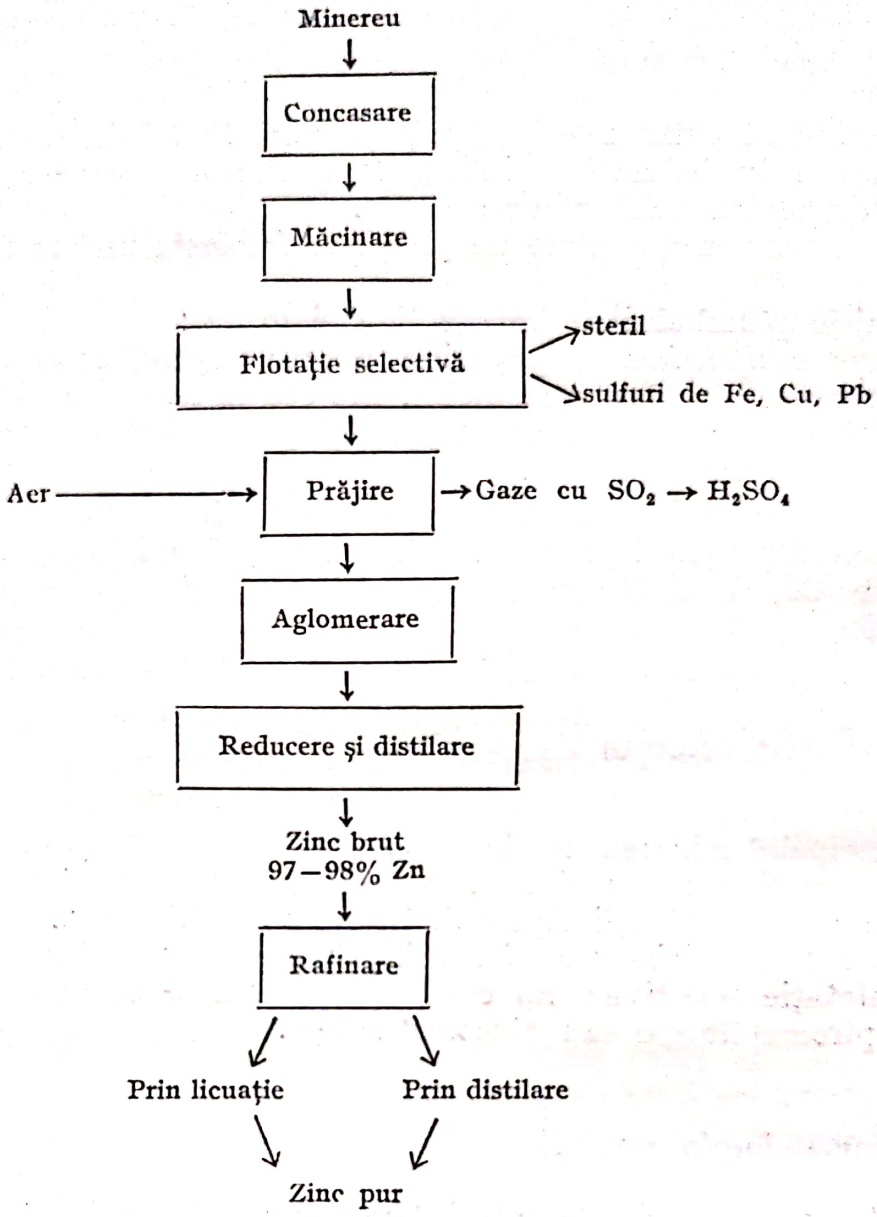


Fig. 204. Schema circulaţiei materialelor în procesul pirometalurgic de obţinere a zincului.

3) **Reducerea şi distilarea.** Materialul aglomerat se amestecă cu cărbune şi se reduce în retorte, unde au loc reacţiile:

$$ZnO + C = Zn + CO$$

$$ZnO + CO = Zn + CO_2$$

Deoarece temperatura de reducere este de 1 100—1 400°C, iar zincul fierbe la 918°C, trebuie ca vaporii de zinc rezultaţi să nu vină în contact cu aerul, deoarece s-ar oxida. De aceea, reducerea se face în vase închise, numite retorte (fig. 205). Retortele *1* sînt încălzite (la noi în ţară cu gaz

Scanned with OKEN Scanner

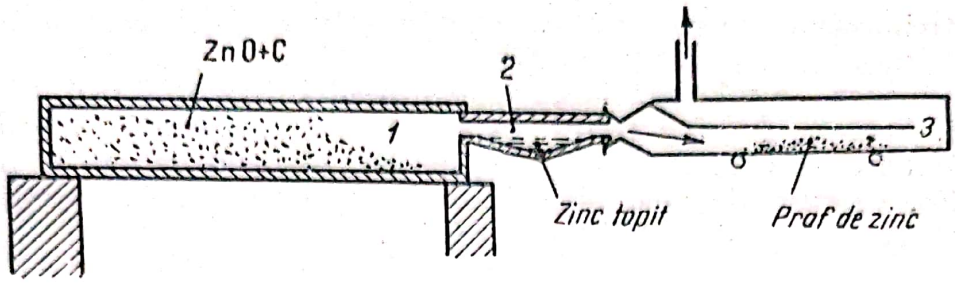


Fig. 205. Retortă pentru obținerea zincului.

metan) în cuptoare (un cuptor putînd avea pînă la 500 de retorte). Cea mai mare parte din vaporii de zinc condensează în condensatorul *2* sub formă de metal topit, iar o mică parte, antrenată de oxidul de carbon, condensează și se solidifică în alonja *3*, depunîndu-se sub formă de praf.

Se obține un zinc brut cu 97—98% Zn, care este supus rafinării prin topire (licuație) într-un cuptor cu flacără. În stare topită, zincul nefiind miscibil cu impuritățile de Pb, Fe etc. se separă (mai conține maximum 5% Pb) la partea superioară a băii lichide, iar plumbul se depune pe fundul băii. Între ele se separă un strat de Fe—Zn.

Zincul brut mai poate fi rafinat și prin *distilare fracționată*, zincul distilînd la 907 °C, se separă astfel de cadmiu (cu temperatura de fierbere 767 °C) și de plumb (cu temperatura de fierbere 1 525 °C).

La uzina chimico-metalurgică din Copșa-Mică s-au construit cuptoare cu cuvă (W a t e r - J a c k e t) în care se obține concomitent zincul (ce distilă evacuîndu-se pe la partea superioară a cuvei) și plumbul (care se adună în creuzet) din concentrate complexe plumbo-zincoase. Întreaga instalație este mecanizată și automatizată.

b. Hidrometalurgia zincului

După acest procedeu oxidul de zinc rezultat la prăjirea blendei este dizolvat într-o soluție de H_2SO_4.

$$H_2SO_4 + ZnO = ZnSO_4 + H_2O$$

Soluția de sulfat de zinc după o prealabilă purificare este supusă la o electroliză cu anod insolubil (din Pb sau un aliaj de Pb și Ag). Catozii se fac din foi de aluminiu pur.

c. Utilizările zincului

Deși se oxidează ușor, zincul este folosit pentru protecția oțelului împotriva coroziunii, deoarece stratul de oxid cu care se acoperă împiedică continuarea coroziunii.

Scanned with OKEN Scanner

O întrebuinţare importantă a zincului este la fabricarea de aliaje, el formînd aliaje cu Al, Cu, Mn şi Mg.

De asemenea, se foloseşte la obţinerea albului de zinc (ZnO), utilizat ca pigment. Sulfura de zinc (ZnS), în stare pură, împreună cu sulfatul de bariu ($BaSO_4$) sînt componenţii litoponului, pigment folosit la industria vopselelor. Clorura de zinc hidrolizată, care dizolvă oxizii metalelor, se utilizează ca decapant la lipirea metalelor.

4. METALURGIA ALUMINIULUI

Aluminiul este cel mai răspîndit metal în scoarţa terestră, intrînd în compoziţia ei în proporţie de 7,5%. Se găseşte numai sub formă de combinaţii, în special cu oxigenul şi siliciul, sub formă de bauxite (oxizi de aluminiu), nefeline (silicaţi de aluminiu, sodiu şi potasiu), argile şi caolinuri (silicaţi de aluminiu hidrataţi).

Bauxitele sînt minereurile cele mai importante pentru fabricarea aluminiului. Componenţii mineralogici ai bauxitelor sînt: hidrargilita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), diasporul şi bohemita ($Al_2O_3 \cdot H_2O$). Bauxitele conţin ca impurităţi principale Fe_2O_3, SiO_2 şi TiO_2. Calitatea bauxitelor se determină după conţinutul de alumină (Al_2O_3) şi silice (SiO_2). Cu cît conţinutul de alumină este mai mare, iar cel de silice mai mic, calitatea bauxitelor este mai bună.

În ţara noastră sînt rezerve importante de bauxită diasporică în Munţii Apuseni, în regiunea Pădurea-Craiului, Rîmeţi, Pietrosul şi Valea Arieşului. Pe baza acestor rezerve s-a construit la Oradea o uzină de alumină, care furnizează materie primă Uzinei de aluminiu de la Slatina.

Bauxita diasporică prelucrată la Oradea are un conţinut de 54% Al_2O_3 şi 6% SiO_2. În urma unei îmbogăţiri prin spălare, conţinutul de Al_2O_3 creşte la 55%, iar cel de SiO_2 scade la 4,5%. Bauxita spălată mai conţine 21% Fe_2O_3, 2,9% TiO_2, iar restul reprezintă mai ales apa.

Elaborarea aluminiului din bauxită cuprinde două faze:

obţinerea aluminei din bauxită şi electroliza oxidului de aluminiu.

a. Fabricarea aluminei

Obţinerea aluminei se realizează în ţara noastră după procedeul umed alcalin numit B a y e r. Schema circulaţiei materialelor în procesul tehnologic este reprezentată în figura 206.

Bauxita preparată, măcinată, este deshidratată prin calcinare la 700°C în cuptoare rotative, căptuşite cu material refractar. După răcire materialul uscat este introdus în autoclave, încărcate în prealabil cu o soluţie de sodă caustică (120—150 g Na_2O/l), care sînt încălzite la 244°C (33 at). Alumina din bauxită trece în soluţie ca aluminat de sodiu, iar silicea se so-

Scanned with OKEN Scanner

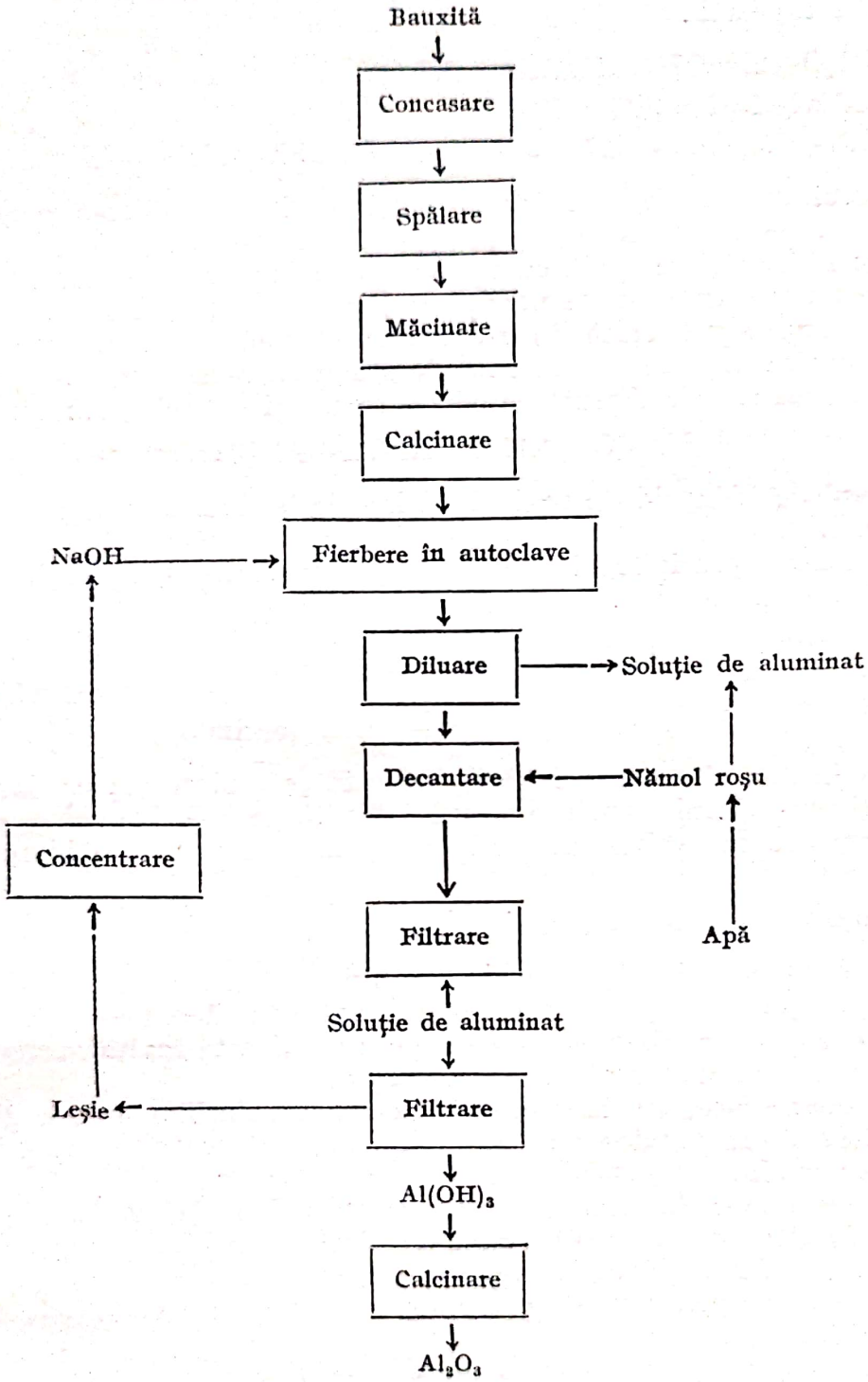


Fig. 206. Schema circulației materialelor în procesul tehnologic de fabricare a aluminei.

lubilizează întîi ca silicat de sodiu, apoi sub presiune formează un silicoaluminat insolubil.

$$Al_2O_3 \cdot H_2O + 2NaOH = 2NaAlO_2 + 2H_2O$$
$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$$
$$2Na_2SiO_3 + 2NaAlO_2 + 4H_2O = Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4NaOH$$

Amestecul de reacţie este diluat, iar impurităţile (silico-aluminatul de sodiu, oxizii de fier şi de titan) precipită. Precipitatul se separă prin decantare şi filtrare şi se spală cu apă pentru recuperarea aluminatului; soluţia este trecută în vase de precipitare, în care, sub agitare, se însămînţează cu alumină provenită dintr-o operaţie anterioară. Aluminatul hidrolizează, formînd cristale de hidroxid de aluminiu care se filtrează, se spală şi se usucă, iar soluţia filtrată se concentrează şi se recirculă:

$$NaAlO_2 + 2H_2O = NaOH + Al(OH)_3$$

Consumul de hidroxid de sodiu la uzina de la Oradea este de 59,5 kg/t de alumină.

După uscare, precipitatul de $Al(OH)_3$ este calcinat, operaţie în urma căreia se obţine alumina.

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{500°C} \gamma - Al_2O_3 + 3H_2O$$
$$\gamma - Al_2O_3 \xrightarrow{1\,200°C} \alpha - Al_2O_3 \text{ (corindon)}$$

γ-alumina (forma alotropică cubică) obţinută este higroscopică, iar pentru fabricarea aluminiului trebuie o alumină lipsită de apă. De aceea, γ-alumina este trecută în α-alumină (corindon), care nu mai este higroscopică.

b. Electrometalurgia aluminiului

Extragerea aluminiului se realizează prin electroliza aluminei topite. Reducerea Al_2O_3 cu cărbune nu poate fi aplicată, deoarece aluminiul rezultat se combină cu cărbunele (la temperatura foarte înaltă necesară pentru reducere), formînd *carbura de aluminiu*.

Nu se poate face, de asemenea, electroliza soluţiilor apoase ale combinaţiilor de aluminiu, deoarece aluminiul depus la catod ar reacţiona cu apa şi s-ar oxida.

Pentru electroliza în prezenţa unor electrozi de cărbune a Al_2O_3 care se topeşte la temperatură înaltă, circa 2 000 °C, i se adaugă acesteia ca fondant criolita Na_3AlF_6, care îi coboară temperatura de topire la 1 000 °C.

La această temperatură se presupune că au loc următoarele reacţii:

— disocierea criolitului:

$$Na_3AlF_6 \rightleftarrows 2NaF + NaAlF_4$$

— reacţia aluminei cu criolitul:

$$Na_3AlF_6 + Al_2O_3 \rightleftarrows 3NaAlOF_2$$

Scanned with OKEN Scanner

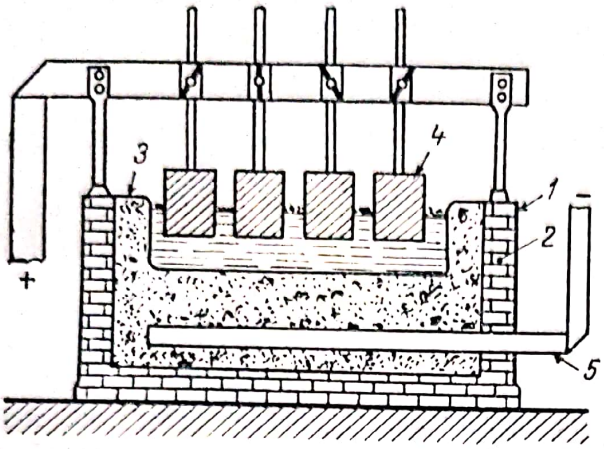


Fig. 207. Celulă pentru electroliza aluminei.

— disocierea electrolitică parțială a criolitului:

$$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$$

La trecerea curentului electric au loc procesele:

— la catod:

$$2NaAlF_4 + 6Na^+ + 6e^- \rightarrow 8NaF + 2Al$$

— la anod:

$$3NaAlOF_2 + 6F^- \rightarrow 3NaAlF_4 + 3O + 6e^-$$

Oxigenul format reacționează cu carbonul din anod (anodul se arde), formînd CO_2 și CO.

Electroliza se execută într-o cuvă de oțel *1* (fig. 207), căptușită cu material refractar *2*, pe a cărei față interioară se găsește un strat de grafit *3*, care constituie catodul. Anozii *4* sînt formați din cărbune amorf. Legătura dintre catod și polul negativ se face printr-o placă metalică *5*.

Amestecul de alumină și criolită joacă rolul unei rezistențe care se încălzește la trecerea curentului electric. Căldura degajată este suficientă pentru topirea amestecului.

Aluminiul se depune în stare lichidă pe catod, adică pe fundul cuvei și este scos printr-o gură de scurgere la 2—3 zile.

În uzinele moderne, pentru 1 t de Al se consumă 1,95—2 t alumină, 0,65 t anozi sau masă anodică, 0,085 t săruri de fluor și 17 500—19 000 kWh, sub formă de curent continuu.

Aluminiul obținut pe această cale are o puritate de 98—99,8%. Prin rafinarea acestui aluminiu pe diferite căi se obține un aluminiu cu 99,99% puritate.

c. Utilizările aluminiului

Aluminiul este mult folosit sub formă de aliaje în industria autovehiculelor la obținerea de pistoane, biele, blocuri de cilindri etc. Micșorarea greutății vehiculelor permite ca oprirea și pornirea să se facă ușor, realizîndu-se o economie importantă de combustibil.

Tot pentru motivul că este ușor se folosește la construcția avioanelor.

Se folosește de asemenea la construcția cablurilor pentru transportul energiei electrice.

Dintre aliajele aluminiului mult folosite sînt: *siluminiul* (cu 12% Si) și *duraluminiul* (3,5—4,5% Cu, 0,5 Mg și 0—9,5% Mn). Aliajele aluminiului cu siliciu și magneziu au o rezistență mecanică mare, proprietăți anticorosive și o conductibilitate electrică bună.

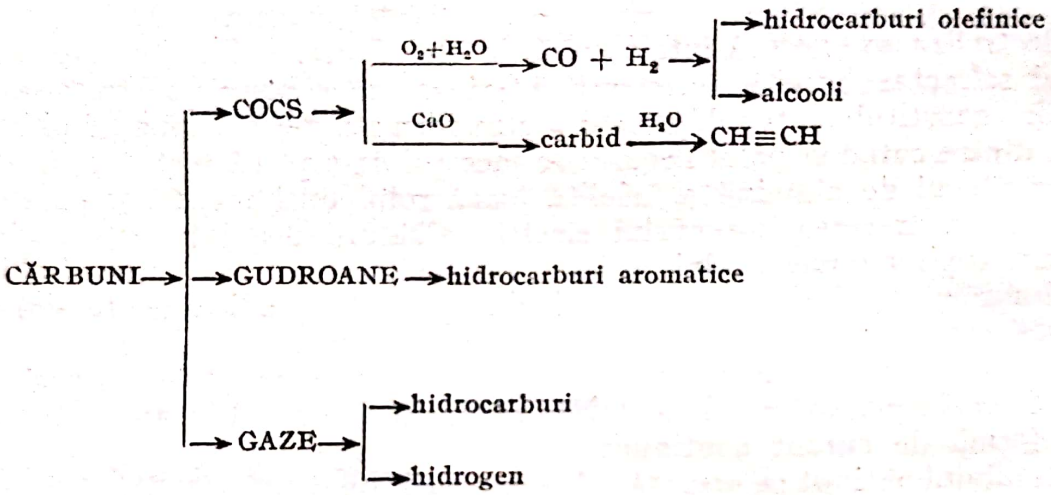
Suprafața obiectelor de Al sub acțiunea agenților atmosferici se acoperă cu un strat de oxid, care protejează restul metalului de coroziune.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul XIII

INDUSTRIA PETROCHIMICĂ

La începuturile ei, industria chimică de sinteză organică a folosit ca materii prime numai produsele rezultate prin prelucrarea termochimică a cărbunilor după schema:



Cărbunii însă nu puteau furniza cantitatea de hidrocarburi cerută de industria chimică organică în continuă dezvoltare şi nici toate clasele de hidrocarburi. De aceea s-a trecut la folosirea constituenţilor ţiţeiului şi gazelor naturale a căror exploatare s-a dezvoltat vertiginos în ultimii 30 de ani datorită cererii de benzină pentru motoare. A luat naştere o nouă ramură industrială, *petrochimia* care se situează între industria petrolieră şi industria chimică.

Ţările lipsite de zăcăminte de ţiţei încă mai folosesc cărbunii ca surse de materii prime pentru industria de sinteză organică dar carbochimia cedează locul petrochimiei care este mai eficientă din punct de vedere economic.

Petrochimia constituie astăzi principal domeniu de activitate al cercetătorilor chimişti, pentru găsirea unor noi procedee de separare şi sinteză, care să asigure lărgirea continuă a gamei de produse chimice.

O contribuţie însemnată la dezvoltarea petrochimiei a avut-o L a z ă r E d e l e a n u, care s-a făcut cunoscut în toată lumea prin procedeul de

extracţie a hidrocarburilor aromatice cu bioxid de sulf lichid. Avînd o remarcabilă clarviziune, E d e l e a n u scria încă în 1900:

„Deja există oarecare observaţii care justifică în mod serios speranţa ca păcura noastră să devie un izvor colosal de bogăţie pentru ţară, transformînd în derivate de valoare hidrocarburile care azi se ard sau se vînd pe un preţ derizoriu".

În ultimii ani a avut loc în ţara noastră dezvoltarea şi modernizarea industriei petroliere prelucrătoare ca şi dezvoltarea şi perfecţionarea industriei chimice care valorifică hidrocarburile din fracţiunile petroliere; aceasta a făcut ca România să fie astăzi una din principalele ţări cu industrie petrochimică dezvoltată.

Valoarea ţiţeiului şi gazelor naturale creşte considerabil dacă acestea sînt prelucrate petrochimic. Astfel, o cantitate de ţiţei în valoare de 1 leu îşi ridică valoarea la 4 lei, dacă este transformată în produse petroliere folosite drept combustibil. Aceeaşi cantitate de ţiţei îşi ridică valoarea la 20 lei, cînd se valorifică petrochimic — cu obţinere de alcool etilic, acetonă sau benzen, la 40 lei, cînd se fabrică cauciuc sau mase plastice, şi la 100 lei, cînd se transformă în fibre chimice.

O bună valorificare a ţiţeiului se realizează în uzine complexe, care prelucrează ţiţeiul pe cele trei căi: combustibili, lubrifianţi şi produse petrochimice pînă la produse fine, cu minimum de deşeuri şi cu o bună balanţă energetică. Prin construcţia de uzine complexe (combinate), investiţiile capitale se reduc la o treime, iar personalul de deservire cu 25—30% în comparaţie cu construcţia de rafinării şi uzine petrochimice separate. Exemple de asemenea uzine complexe sînt cele de la Brazi, Piteşti şi oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej.

Materiile prime pentru prelucrarea petrochimică se pot împărţi în patru grupe:

— metanul, care există amestecat cu alte hidrocarburi gazoase formînd gazele de sondă sau în stare pură, provenit direct din zăcăminte;
— fracţiuni de hidrocarburi din gazele de sondă;
— fracţiuni de hidrocarburi rezultate la distilarea primară a ţiţeiului;
— fracţiuni de hidrocarburi obţinute prin transformarea termică a produselor petroliere.

A. CHIMIZAREA GAZULUI METAN

În ţara noastră se găsesc zăcăminte de gaze naturale foarte bogate în metan, pentru *chimizarea* cărora nu este necesar un proces prealabil de separare, cum este cazul zăcămintelor din alte ţări.

Metanul poate participa la şase grupe de procese chimice, şi anume: piroliză, oxidare, clorurare, amoxidare, reacţie cu sulful şi nitrare.

În cele ce urmează vor fi prezentate principalele procese de chimizare a metanului.

Scanned with OKEN Scanner

1. PROCESE DE PIROLIZĂ A METANULUI

Prin *piroliza metanului* se pot obţine în funcţie de condiţii, în cantităţi predominante, acetilenă sau negru de fum.

a. Industria acetilenei

Pînă cu 25 de ani în urmă, acetilena se fabrica numai din carbid şi apă:

$$CaC_2+2H_2O=C_2H_2+Ca(OH)_2; \qquad \triangle H=-30{,}9 \text{ kcal.}$$

Pe această cale, acetilena se obţine în generatoare, care din punct de vedere constructiv sînt simple şi permit obţinerea directă a acetilenei concentrate. Din cauza consumului mare de energie electrică (10 kWh/kg C_2H_2) necesar la fabricarea carbidului, s-a trecut la fabricarea acetilenei din gaze naturale. Din carbidul fabricat la noi în ţară (pentru a fi utilizat la sudarea metalelor), la Tîrnăveni, se obţine acetilenă mai ales în generatoare mobile.

Acetilena utilizată ca materie primă în industria chimică se obţine în ţara noastră în condiţii economice din metan, după următoarea reacţie endotermă principală:

$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_2+3H_2; \qquad \triangle H=+91{,}1 \text{ kcal.}$$

După modul de furnizare a căldurii necesare reacţiei se disting următoarele două procedee industriale, care se aplică la noi în ţară: procedeul cu arc electric şi procedeul prin arderea parţială a metanului.

1) **Procedeul cu arc electric.** Analiza termodinamică a reacţiei de formare a acetilenei din metan recomandă ca temperaturi optime $1\,500\pm100\,^{\circ}C$. La temperatura ridicată a arcului electric se produc şi următoarele reacţii secundare:

$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_4+2H_2; \qquad \triangle H=+58{,}8 \text{ kcal.}$$

$$CH_4 \rightleftarrows C+2H_2; \qquad \triangle H=+17{,}9 \text{ kcal}$$

$$C_2H_2 \rightleftarrows 2C+H_2; \qquad \triangle H=-51{,}4 \text{ kcal.}$$

Reacţiile de descompunere a metanului în elemente, cu formarea negrului de fum, au temperaturi optime de formare mai joase decît reacţia de formare a acetilenei, dar din punct de vedere cinetic, viteza lor este apreciabil mai mică. Pentru ca reacţia de formare a acetilenei să se producă cu prioritate, este necesar ca timpul de reacţie să se menţină în jur de 1/1 000 s; reacţiile de formare a negrului de fum nu pot fi complet oprite.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru realizarea unor conversii bune în obţinerea de acetilenă sînt necesare următoarele condiţii de lucru: încălzirea rapidă a metanului la 1 400—1 600 °C şi răcirea rapidă a gazelor de reacţie.

Aceste condiţii se realizează în procedeul cu arc, prin trecerea metanului prin arcul electric cu o viteză foarte mare, de circa 1 000 m/s. Arcul, de aproximativ 1 m lungime, se formează cu ajutorul curentului electric continuu, de circa 7 800 V şi 900 A. Temperatura arcului este de circa 5 000 °C, iar temperatura la care ajung gazele este de aproximativ 1 600 °C.

Din energia electrică furnizată arcului (9—10 kWh/1 kg acetilenă), 50—60% se transformă în energie chimică, iar restul se pierde sub formă de căldură.

La ieşirea din arc, pentru a evita reacţia de descompunere a acetilenei (care are loc chiar în condiţiile de formare), produsele de reacţie sînt răcite la 150 °C cu ajutorul unui jet puternic de apă. La trecerea prin arc, metanul se pirogenează cu formarea de acetilenă, hidrogen şi negru de fum, ca produse principale şi compuşi aromatici, acetilene superioare, olefine, ca produse secundare rezultate în urma unor reacţii de polimerizare şi condensare.

Dintr-un gaz natural cu un conţinut de 92—93% metan, în urma unor conversii medii de 50%, rezultă produse de reacţie cu un conţinut de 13—14% acetilenă şi omologi, 1% etenă, 50—55% hidrogen şi 30—35% metan. Pe lîngă acestea rezultă cantităţi importante de negru de fum.

Reactorul pentru piroliza metanului în arc electric (fig. 208), construit pe baza experienţelor făcute de cercetători români, folosit la Uzinele Chimice Rîşnov, este constituit din electrodul superior *1*, din cupru, răcit cu apă şi izolat cu porţelan de mantaua reactorului; metanul intră tangenţial în camera de reacţie (spaţiu construit cu un ciclon) *2*, care îi imprimă o mişcare turbionară; de aici trece în tubul de reacţie *3*, în care se formează un arc electric pornind de la electrodul *1* pînă la partea inferioară a tubului, care constituie în acelaşi timp al doilea electrod. Tubul de reacţie este răcit cu manta de apă. La capătul inferior al tubului de reacţie gazele sînt răcite brusc cu un jet de apă.

2) **Procedeul cu ardere parţială („cracare autotermă").** În acest procedeu, căldura necesară cracării metanului (care are loc la 1 400—1 500 °C) se realizează prin arderea unei părţi din metan.

Arderea metanului se efectuează cu oxigen şi nu cu aer, pentru a nu dilua prea mult gazele de reacţie şi pentru a nu cheltui energia termică la încălzirea azotului care este un balast.

Reacţiile principale sînt:

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2; \qquad \triangle H = -6{,}1 \text{ kcal},$$

$$2CH_4 \rightleftarrows C_2H_2 + 3H_2; \qquad \triangle H = +91{,}1 \text{ kcal}.$$

O parte din metan arde, cu formare de bioxid de carbon şi apă.

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O; \qquad \triangle H = -212 \text{ kcal}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Problema deosebit de importantă la folosirea acestui procedeu este realizarea continuă a unui amestec omogen, care să nu ajungă la concentrații explozive, limita de explozie fiind dată de raportul $O_2/CH_4 = 0{,}75$. Se lucrează la raportele $O_2/CH_4 = 0{,}55$.

Gazele (O_2 și CH_4) se preîncălzesc la aproximativ 450°C și se trec cu viteză mare, aproximativ 120 m/s (fig. 209), printr-o cameră de amestecare *1* și apoi printr-un arzător (un bloc ceramic) *2*. Gazele cu temperatura de 1 600°C sînt răcite rapid la 80°C printr-o ploaie directă de apă, imediat după ieșirea lor din arzător.

Gazele saturate cu apă, care conțin în suspensie 0,05—0,2 g/m³ negru de fum, sînt trecute pentru purificare printr-un filtru cu cocs. În continuare, gazele, avînd compoziția: $C_2H_2 = 8-9\%$; $H_2 = 54-56\%$; $CO_2 = 3-4\%$; $CH_4 = 4-6\%$; $CO = 24-26\%$; $O_2 = 0{,}0-0{,}4\%$, trec în instalația de separare a acetilenei. Prezența bioxidului de carbon face dificilă separarea acetilenei, datorită faptului că bioxidul de carbon nu poate fi separat prin dizolvare în apă, cum se procedează pentru celelalte gaze, ci prin tratare cu soluții alcaline.

3) **Separarea acetilenei din gazele de reacție.** Prin procedeele menționate se obțin amestecuri de gaze ce conțin între 6 și 15% acetilenă și 50—70% hidrogen, restul fiind metan, oxid de carbon, bioxid de carbon și hidrocarburi superioare (etan, etenă, diacetilenă, vinilacetilenă).

Separarea acetilenei din amestec se face, după eliminarea componentelor acide (HCN și, uneori, urme de H_2S), prin spălare cu apă, cu soluții alcaline și prin trecerea peste oxizi de fier.

Industrial, acetilena se separă prin tratarea amestecului de gaze cu solvenți selectivi (dimetilformamidă și N-metilpirolidonă), în care acetilena este mult mai solubilă decît celelalte componente.

La combinatul chimic Craiova, amestecul de gaze ce conține 7% acetilenă, rezultat prin arderea parțială a metanului, este purificat întîi mecanic de negrul de fum (care fiind puțin activ este incinerat pentru obținerea de energie, utilizată la preîncălzirea metanului) în cicloane

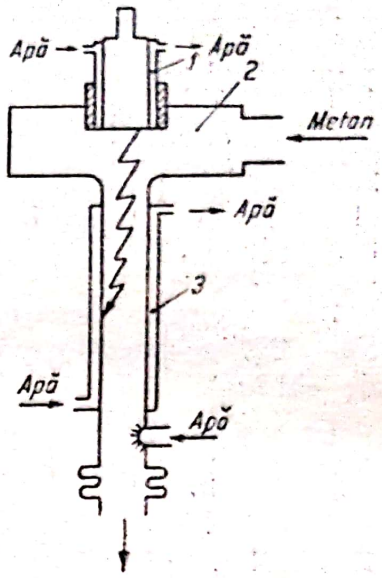


Fig. 208. Reactor pentru piroliza metanului în arc electric.

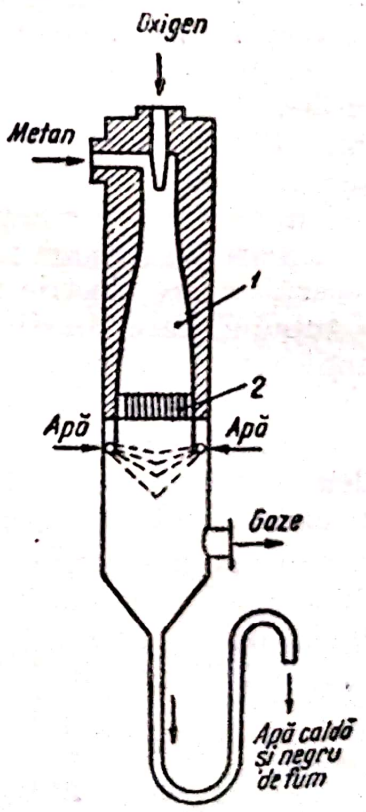


Fig. 209. Reactor pentru obținerea acetilenei din metan prin ardere parțială.

și electrofiltre, separat de apă și apoi prin procedee de absorbție și chemosorbție. Hidrocarburile superioare sînt reținute prin spălare cu o fracțiune de hidrocarburi (petrol lampant). Bioxidul de carbon se reține în ape amoniacale (80 g NH_3/l), cînd se formează NH_4HCO_3, din care se regenerează amoniacul prin tratare cu NaOH. $NaHCO_3$ rezultat se utilizează la fabricarea CH_3COONa. Oxidul de carbon este reținut în amoniac lichid.

Se obține astfel acetilena, de puritate 99%.

În țara noastră, pînă în 1958, acetilena se fabrica numai din carbid. Avînd resurse bogate de gaze naturale, în urma cercetărilor efectuate la Filiala Academiei Republicii Socialiste România Cluj și ICECHIM, s-a construit la Uzinele Chimice Rîșnov o instalație pilot, pentru fabricarea acetilenei din metan prin procedeul electrocracării. Pe baza experienței dobîndite s-a construit la Combinatul Chimic Borzești instalația industrială de fabricare a acetilenei, prin procedeul arcului electric din gaz metan și hidrocarburi din gazele de rafinărie. (Instalația are o capacitate de 18 500 t/an acetilenă de puritate 99,9%.)

Cheltuielile pentru materii prime și energie electrică reprezintă, în cazul procedeului cu arc electric, 48% față de procedeul prin carbid, iar în cazul procedeului de oxidare parțială se reduc la 26%.

Prin procedeul de oxidare parțială se obține acetilenă la Uzinele de fire și fibre sintetice de la Săvinești și la Combinatul chimic Craiova.

Deosebit de avantajoasă este fabricarea acetilenei paralel cu gazul de sinteză (pentru amoniac), prețul de cost scăzînd în acest caz cu 66%. Procedeul care se aplică la Combinatul chimic Craiova constă în oxidarea parțială a metanului, cu formare concomitentă de acetilenă și de gaz de sinteză după reacția:

$$3CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow C_2H_2 + \underbrace{CO + 5H_2}_{\text{gaz de sinteză.}}$$

După separarea acetilenei, gazul de sinteză (rezidual) este folosit la instalațiile fabricii de amoniac.

Acetilena obținută din metan este materia primă pentru multe fabricații, dintre care cele mai importante sînt reprezentate în schema din figura 210.

Cantități importante de acetilenă sînt destinate la combinatul chimic Borzești fabricării clorurii de vinil (pag. 368).

Prin adiția apei la acetilenă după reacția Kucerov se obține acetaldehidă, care prin oxidare conduce la acid acetic, ce împreună cu acetilena dă acetatul de vinil (pag. 372). Procedeul se aplică la Uzinele chimice Rîșnov și la Combinatul chimic Craiova.

Acetilena este utilizată, de asemenea, la fabricarea nitrilului acrilic, prin adiție de acid cianhidric, procedeu folosit la uzina de fire și fibre sintetice Săvinești (pag. 399).

4) **Prevenirea incendiilor.** În cazul chimizării metanului prin trecerea în acetilenă, folosind procedeul oxidării parțiale, pentru a evita exploziile

Scanned with OKEN Scanner

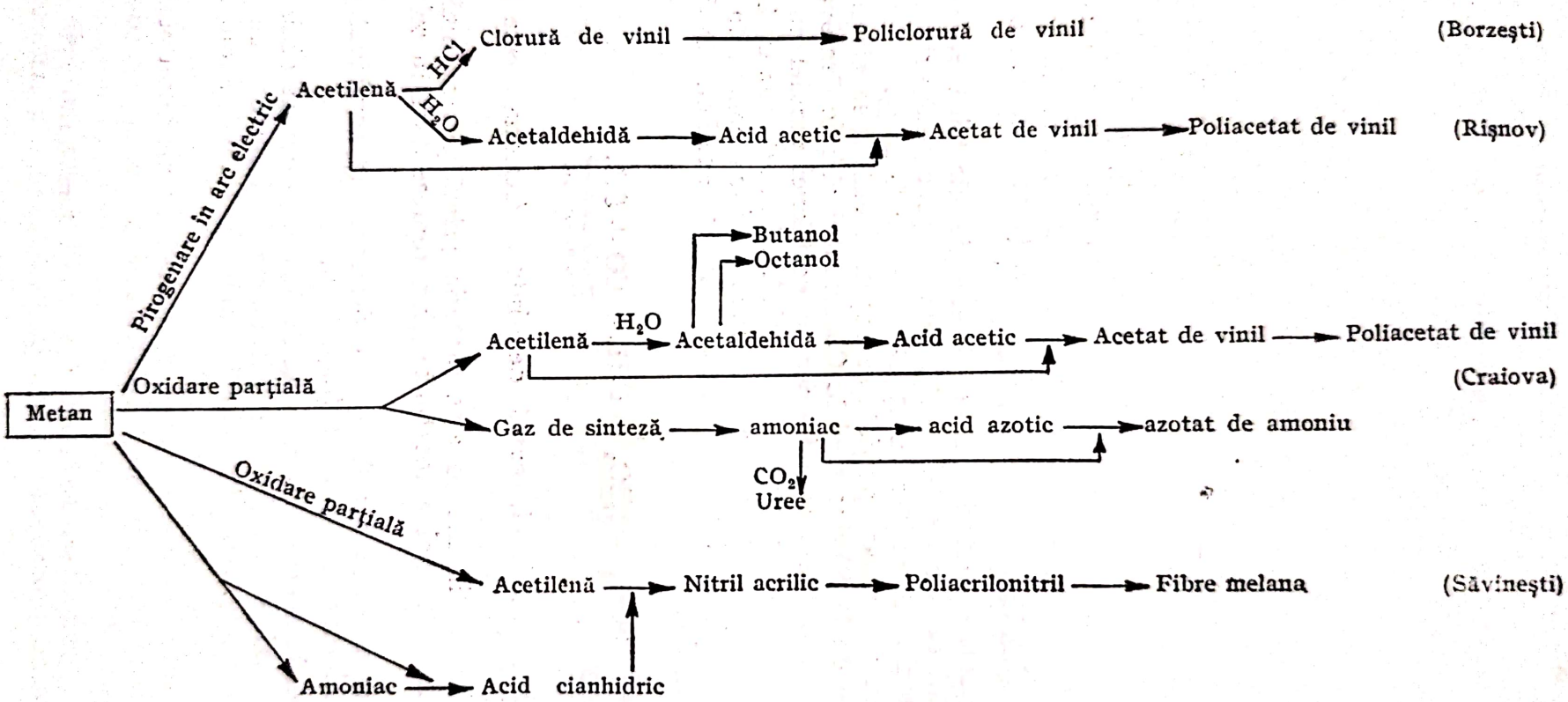


Fig. 210. Valorificarea chimică a metanului prin acetilenă.

Scanned with OKEN Scanner

în camera de amestec (pag. 318), viteza de scurgere a amestecului gazos trebuie să fie mai mare decît viteza de propagare a flăcării.

Acetilena se descompune uşor în carbon şi hidrogen printr-o reacţie puternic exotermă ($\Delta H = -54$ kcal/mol), temperatura crescînd pînă la 3 000° iar presiunea de 12 ori.

Descompunerea acetilenei este favorizată de creşterea presiunii şi temperaturii şi de prezenţa catalizatorilor (oxizi metalici, cărbune activ, care pot scădea temperatura de explozie pînă la 280—300°C). Pentru declanşarea reacţiei este necesară o anumită cantitate de energie. Energia poate fi termică (o ridicare a temperaturii gazului), mecanică (o izbitură) sau chimică (degajată dintr-o reacţie a cuprului sau argintului cu acetilena).

Iniţierea descompunerii acetilenei poate fi prevenită prin diluarea ei cu vapori de apă, azot, hidrogen şi hidrocarburi şi prin dizolvarea ei în acetonă (moleculele acetilenei fiind separate de moleculele solventului).

În procedeul de obţinere a acetilenei prin oxidarea parţială a metanului există pericole de explozie datorită descompunerii acetilenei şi mai ales a acetilenelor superioare precum şi formării de amestecuri explozive din gazele de reacţie (hidrogen, oxid de carbon, acetilenă, etenă, acetilene superioare) cu oxigenul sau aerul. Limitele de explozie atingîndu-se uşor, în punctele cheie se măsoară şi se înregistrează conţinutul de oxigen. Dispozitive de semnalizare indică pe cale optică şi acustică depăşirea valorii limită, instalaţia oprindu-se automat.

În procedeul cu arc electric exploziile se datoresc prezenţei în gaze a acetilenelor superioare, care polimerizează dezvoltînd căldură, cu formare de peroxizi (explozivi) cu oxigenul din gaze. De aceea poliacetilenele se îndepărtează prin răcire sau prin spălare cu apă. (Diacetilena este de circa 4 ori mai solubilă în apă decît acetilena).

b. Industria negrului de fum

Negrul de fum este un produs rezultat prin descompunerea termică a compuşilor organici, fiind constituit din carbon aproape chimic pur, sub formă de pulbere fină.

Negrul de fum poate fi fabricat din materii prime foarte variate, ca: gaz metan, gaze de sondă, diferite produse petroliere, substanţe vegetale etc. Valorificarea gazului metan prin transformare în negru de fum este una din cele mai vechi şi neeconomice metode de chimizare. Această metodă este indicată numai în cazul zăcămintelor de presiune mică, care ar cere compresoare (şi deci cheltuieli) pentru transport, şi în cazul obţinerii unui negru de fum de calitate superioară.

Reacţia de disociere a metanului este endotermă şi se produce la 1 200—1 400°C.

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2; \qquad H = +17{,}9 \text{ kcal}$$

Reacţia de disociere a metanului (ca şi a altor hidrocarburi)

$$C_mH_n \rightarrow mC + n/2H_2$$

fiind endotermă, pentru realizarea ei se produc concomitent şi reacţii exoterme de combustie a unei părţi din hidrocarburi. Se lucrează cu flăcări de difuziune, fără o amestecare prealabilă a hidrocarburii cu aerul.

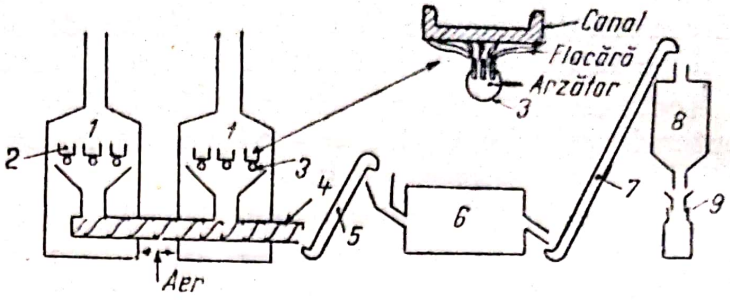


Fig. 211. Fabricarea negrului de fum prin procedeul canalelor.

În procesul de formare a negrului de fum se disting următoarele faze:

— formarea germenilor, constituiţi din atomii de carbon sub formă dispersată, prin disocierea moleculelor hidrocarburilor;

— creşterea germenilor, prin disocierea altor molecule de hidrocarburi, la suprafaţa atomilor de carbon;

— formarea agregatelor, prin reunirea în lanţ a mai multor particule, fază care determină structura şi dispersia negrului de fum.

Arderea incompletă a metanului, cu formarea negrului de fum, se realizează prin procedeul canalelor şi procedeul furnalelor.

1) **Procedeul canalelor.** O instalaţie în care se foloseşte acest procedeu cuprinde (fig. 211) o serie de camere *1* (de 30—40 m lungime, 3—4 m lăţime, 3—4 m înălţime), aşezate în rînduri paralele, servite de aceleaşi mecanisme şi instalaţii de transport, de separare şi depozitare a negrului de fum. În fiecare cameră sînt montate transversal canale cu secţiunea în *U*, care execută o mişcare de du-te-vino pe şine în lungul camerelor permiţînd răzuirea cu nişte cuţite a negrului de fum depus în ele. Sub canale sînt montate arzătoare cu becuri de steatită *3*. Flacăra este reglată în aşa fel încît cuprinde întreaga lăţime a canalelor. Negrul de fum se depune în canale, iar o parte (15—20%) este antrenat cu gazele pe coş, fiind pierdut. Din canalele *2* negrul de fum trece prin cutiile de colectare şi apoi este transportat de melcul *4* şi elevatorul *5* la cilindrul rotativ granulator *6*, în care se realizează o mărire a densităţii şi a durităţii; de aici este transportat cu elevatorul *7* la silozul *8*, de unde trece la instalaţia de tasare sau de presare şi la ambalare *9* în saci.

Prima instalaţie din Europa pentru fabricarea negrului de fum prin arocedeul canalelor a fost realizată în ţara noastră la Copşa Mică (în pnul 1932).

Prin procedeul canalelor se obţine negru de fum de cea mai bună calitate, cu particule fine cuprinse între 16 şi 30 mμ şi cu suprafaţa specifică de 80—280 m^2/g, dar cu un randament scăzut de la 16 pînă la 32 g/m^3 metan consumat (teoretic, ar trebui să se obţină 533 g/m^3).

De aceea se aplică tot mai mult procedeul furnalelor, care dă un produs mai puţin activ, dar cu randamente mai mari.

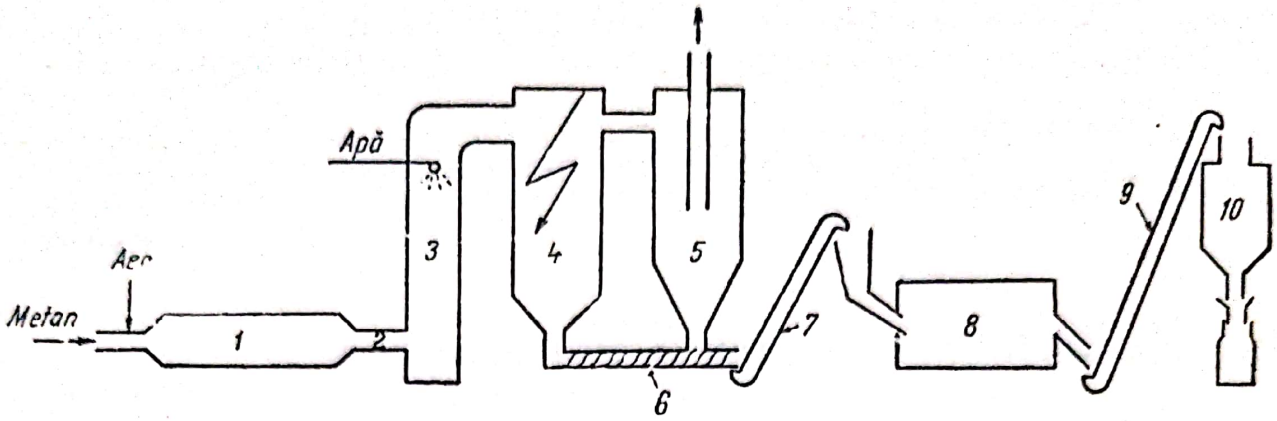


Fig. 212. Fabricarea negrului de fum prin procedeul furnalelor.

2) **Procedeul furnalelor** are diferite variante, după tipul furnalului folosit. Frecvent folosit este furnalul orizontal (fig. 212) cilindric sau paralelipipedic, în funcţie de forma lui variind forma flăcării.

Arderea incompletă a metanului are loc în furnalul cilindric *1* cu o flacără lungă, cu trei zone coaxiale: una exterioară, bogată în aer, în care metanul arde la bioxid de carbon şi apă, o zonă intermediară, în care metanul arde la oxid de carbon şi apă, şi o zonă interioară lipsită de aer, unde metanul se descompune în elemente (la 1 200—1 400 °C). La ieşirea din furnal, gazele trec prin activatorul *2*, tot de formă cilindrică, unde particulele de negru de fum sînt atacate de bioxidul de carbon şi de vaporii de apă la temperatură relativ mare, 1 100—1 300 °C, şi îşi schimbă structura suprafeţii, activîndu-se. Gazele cu negrul de fum trec prin răcitorul cu apă *3*, unde se răcesc la 200 °C. Urmează separarea negrului de fum din gaze în precipitatorii electrostatici* *4* şi cicloanele *5*. Negrul de fum separat este transportat cu transportoarele *6* şi *7* la aglomeratorul *8*, în scopul măririi densităţii aparente (pentru a micşora numărul necesar de saci la ambalare); de aici, prin elevatorul *9*, negrul de fum este transportat la silozul *10* şi ambalat în saci.

Negrul de fum de furnale are mărimea granulelor cuprinsă între 30 şi 80 mμ, deci şi suprafaţa specifică mai mică decît în cazul negrului de fum de canale, în schimb randamentul este mult mai mare, şi anume de 120 g/m³ metan consumat.

Randamentul de negru de fum creşte prin adăugare la metan de hidrocarburi superioare gazoase (etan, propan, butan) sau lichide evaporate (benzină, motorină), în care raportul C/H este mai mare.

Plecînd de la un început modest (657 t în 1938), industria noastră de negru de fum s-a dezvoltat vertiginos, ajungînd în anul 1970 la 72 474 t.

Din producţia totală de negru de fum, circa 90% se foloseşte în industria cauciucului, în compoziţia căruia intră în proporţie de 30—60%.

---

* Precipitarea electrostatică se realizează în camere ce conţin două grupe de electrozi, între care există o diferenţă de potenţial unidirecţională de circa 75 000 V.

Scanned with OKEN Scanner

Negrul de fum de culoare neagră intensă, este folosit la fabricarea diferitelor tuşuri, cerneluri tipografice, hîrtii de copiat şi ca pigment în industria lacurilor şi vopselelor.

Negrul de fum de diferite calităţi se produce în ţara noastră la uzina „Carbosin" — Copşa-Mică şi la Combinatul Petrochimic — Piteşti.

2. OXIDAREA PARŢIALĂ A METANULUI LA COMPUŞI OXIGENAŢI

a. Fabricarea formaldehidei

Prin oxidarea parţială a metanului cu oxigen la temperaturi mai mari de 400 °C se formează *formaldehidă*. Această metodă s-a aplicat la noi în ţară din 1941 la Copşa Mică.

Oxidarea metanului cu aer sau oxigen are loc după reacţia:

$$CH_4+O_2 \rightarrow CH_2O+H_2O, \qquad \Delta H=-50{,}3 \text{ kcal/mol}$$

Totodată are loc oxidarea metanului la oxid şi bioxid de carbon. Proporţia în care acestea se pot forma depinde de concentraţia componenţilor iniţiali, temperatura de reacţie, timpul de contact şi selectivitatea catalizatorului. În absenţa oxizilor de azot, conversia metanului la formaldehidă este de 1%. Prin adăugare de oxizi de azot, a căror influenţă este diferit interpretată, conversia creşte la 10%. Temperatura optimă este de 620 °C.

Fabricarea formaldehidei prin oxidarea parţială a metanului are avantajul folosirii unor instalaţii simple şi a costului redus al catalizatorului dar prezintă dezavantajul obţinerii de gaze cu conţinut mic de formaldehidă deci randamentele sînt mici din care cauză sînt necesare instalaţii de volum mare. Din aceste motive instalaţia de la Copşa Mică a fost oprită în urma intrării în funcţiune a instalaţiilor de la Oraşul Victoria, care obţin aldehida formică din metanol pe o cale mai avantajoasă economic.

Formaldehida este un gaz cu miros pătrunzător, sufocant, puternic, solubil în apă şi alcool. Soluţia apoasă de 40% formaldehidă se numeşte „formol" sau „formalină". Ea se poate păstra numai dacă i se adaugă un inhibitor de polimerizare (de obicei 8—10% metanol).

Paraformaldehida $HO-(CH_2O)_n-H$, cu $n=8$ pînă la 100, solidă, uşor transportabilă, se obţine prin concentrarea în vid a soluţiilor apoase de formaldehidă.

Formaldehida se utilizează în medicină (ca atare sau ca hexametilentetramină), în industria coloranţilor, a explozivilor şi a maselor plastice.

Scanned with OKEN Scanner

b. Fabricarea gazului de sinteză și utilizările lui industriale

Gazul de sinteză se poate obține prin arderea incompletă a metanului folosind oxigen pentru a evita prezența azotului greu separabil; acesta scumpește însă procedeul.

$$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H = -8{,}5 \text{ kcal/mol.}$$

Cînd se urmărește fabricarea unui gaz de sinteză cu raporturi variabile de H_2 : CO se adaugă CO_2 sau vapori de apă:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H = +59 \text{ kcal/mol.}$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H = +49{,}2 \text{ kcal/mol.}$$

Pentru fabricarea hidrogenului (ca în cazul gazului de sinteză pentru NH_3) se folosesc excese mari de abur.

Gazul de sinteză se utilizează la sinteza metanolului, a aldehidelor, cetonelor și alcoolilor superiori, prin sinteză „Oxo", a hidrocarburilor sau a oxidului de carbon (necesar sintezei acidului formic).

1) Sinteza alcoolului metilic (metanolului). Obținerea alcoolului metilic prin distilarea uscată a lemnului este înlocuită tot mai mult de procedeul prin sinteză din oxid de carbon și hidrogen.

Metanolul se sintetizează după reacția:

$$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH; \qquad \Delta H = -26{,}5 \text{ kcal.}$$

În acest caz (ca și la sinteza amoniacului), conform principiului lui Le Châtelier, deplasarea echilibrului spre dreapta, și deci creșterea randamentului în metanol, este favorizată de creșterea presiunii și scăderea temperaturii.

În absența catalizatorilor practic reacția nu are loc, iar catalizatorii utilizați (pe bază de ZnO) sînt activi numai la temperaturi ridicate. De aceea se lucrează la 400°C. Presiunea este de 400 at.

La Combinatul chimic Victoria au intrat în funcțiune trei instalații pentru fabricarea metanolului (și alte trei de oxidare a metanolului la aldehidă formică).

O instalație de metanol cuprinde 4 secții:
- cracarea metanului;
- spălarea gazului de sinteză;
- sinteza metanolului;
- distilarea metanolului.

„Cracarea" metanului se realizează în prezența catalizatorilor de nichel cu promotori MgO sau Al_2O_3, depuși pe un suport inert (caolin), care coboară temperatura de lucru de la 900°C la 650–700°C.

Scanned with OKEN Scanner

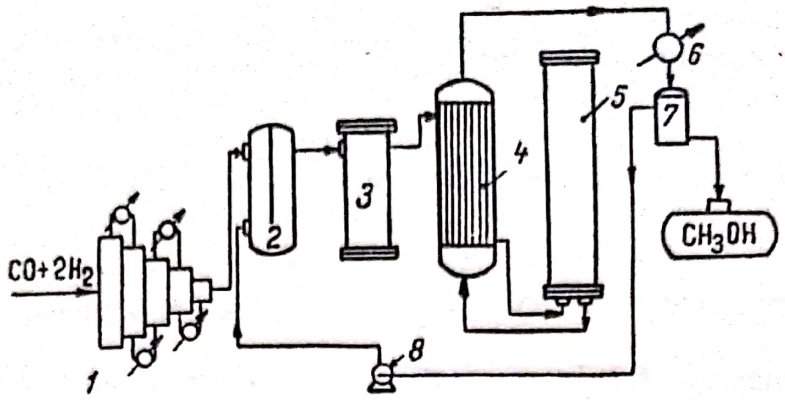


Fig. 213. Fabricarea metanolului prin sinteză.

Gazul de sinteză în raportul $H_2/CO=2,3$ mai conţine 0,5—0,8% CH_4, 18—19% CO_2 şi urme de compuşi cu sulf, din care cauză trece în secţia de purificare, unde se reţine sulful cu ajutorul arseniţilor şi arseniaţilor de potasiu, iar bioxidul de carbon cu ajutorul K_2CO_3, care trece în $KHCO_3$ (K_2CO_3 se regenerează prin încălzire).

Gazul purificat trece în secţia de sinteză. Practic, conversia $CO+2H_2$ în CH_3OH la o singură trecere peste catalizator este de numai 5—20%. Pentru mărirea gradului de conversie, amestecul gazos nereacţionat, după separarea metanolului este recirculat în soba de contact, adăugînd şi amestec proaspăt.

Schema de principiu a unei instalaţii de sinteză este reprezentată în figura 213. Gazul de sinteză este luat de un compresor *1* (în 5 trepte), în care se comprimă la 400 at. De la o treaptă la alta gazul trece prin răcitoare, care preiau căldura produsă la comprimare: apoi, gazele intră într-un amestecător *2*, unde se întîlnesc cu gazele de recirculare, din care trec în filtrul *3* pentru reţinerea urmelor de ulei (antrenate de la compresor). Gazele purificate intră în schimbătorul de căldură tubular *4*, unde se încălzesc pînă la circa 220°C (pe seama căldurii gazelor de reacţie), din care intră apoi în coloana de sinteză *5* ($H=12-18$ m, $\varnothing = 0,8-1,2$ m, grosimea peretelui 0,1 m). Temperatura necesară în coloană se păstrează pe seama căldurii de reacţie. Pentru menţinerea temperaturii de maximum 420°C în zona de contact se trimite în această zonă şi amestec de gaze reci. Gazele de contact ies pe la partea inferioară din coloană şi cedează căldura (amestecului de gaz de sinteză) în schimbătorul de căldură *4*, după care se răcesc în răcitorul *6* (cu apă). Gazele de contact răcite trec în separatorul 7; aici, alcoolul brut obţinut (de concentraţie 96%) se separă de gazele nereacţionate, care sînt luate de compresorul de circulaţie *8*, comprimate (pînă la presiunea gazului de sinteză proaspăt) şi recirculate în amestecător. O parte din gazul de recirculaţie (care se îmbogăţeşte în CH_4, N_2, CO_2 etc.) este eliminat periodic.

Metanolul brut conţine pînă la 2% diferite impurităţi organice cu miros neplăcut. Pentru purificarea metanolului este necesară, datorită

Scanned with OKEN Scanner

formării amestecurilor azeotrope, rectificarea multiplă combinată cu extracţia.

Pentru o tonă de metanol se consumă 2 400—2 500 m³ de amestec, ceea ce corespunde la un grad de conversie de 84—87% din cel teoretic.

Metanolul este un lichid incolor, cu greutatea specifică 0,796 la 20° C. Este otrăvitor, provocînd orbirea şi chiar moartea. Se utilizează ca solvent şi în sinteze organice (mai ales la obţinerea de esteri). Cea mai mare cantitate de metanol este utilizată la fabricarea aldehidei formice.

2) **Oxidarea metanolului la formaldehidă.** Metanolul se poate dehidrogena (endoterm) sau oxida (exoterm) la formaldehidă. Industrial, în cele trei instalaţii de la Combinatul chimic Victoria se aplică reacţia de oxidare:

$$CH_3-OH+1/2O_2\rightarrow CH_2O+H_2O, \qquad \Delta H=-38 \text{ kcal/mol}$$

Concentraţia metanolului în aer trebuie să fie sub limita inferioară de explozie a amestecului (6,7% vol. CH_3OH).

Folosind catalizatori de oxizi de molibden şi de fier la raportul MoO_3: Fe_2O_3 de 4,6 : 5,4 care corespunde compusului $Fe_2O_3 \cdot 5MoO_3 \cdot 2H_2O$, la temperatura de 350° se obţin randamente de 90—95%, rămînînd o cantitate mică de metanol netransformată, astfel încît prin absorbţie în apă rezultă soluţii de formaldehidă cu mai puţin de 0,5% metanol, fără să fie necesară o distilare.

În figura 214 este reprezentată schema tehnologică a unei instalaţii de fabricare a formaldehidei din metanol. Aerul, preîncălzit într-un schimbător de căldură pe seama produselor de reacţie, intră în evaporatorul *1* şi împreună cu vaporii de metanol, la 40°, trece într-un al doilea schimbător de căldură, în care are loc încălzirea tot pe seama căldurii produselor de

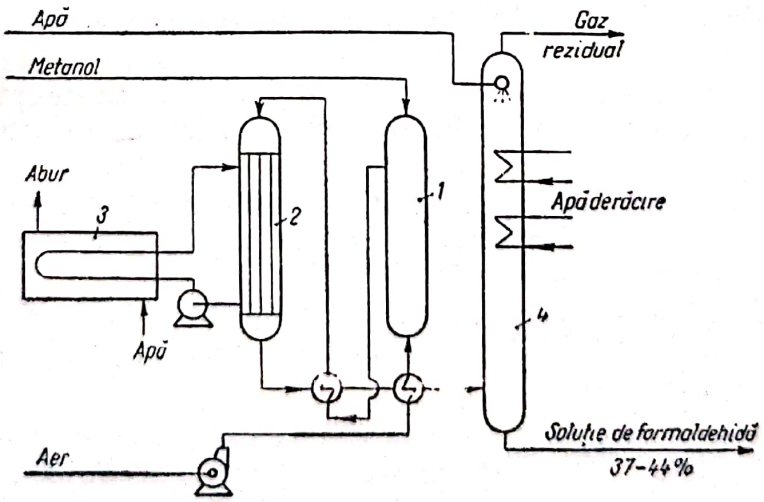


Fig. 214. Fabricarea formaldehidei prin oxidarea metanolului.

reacţie şi apoi în reactorul *2* trecînd peste catalizatorul din interiorul unui fascicol de ţevi. Căldura de reacţie este preluată de un ulei (cu temperatura de 270—310°) care circulă la exteriorul ţevilor. Uleiul este circulat la un cazan de abur recuperator *3*, care produce abur la 20 at şi în care se răceşte la temperatura convenabilă reintrării în reactor. Gazele rezultate în reactor se răcesc în cele două schimbătoare de căldură şi intră în coloana de absorbţie *4*, la 100°, în care circulă în contracurent cu apa. Rezultă o soluţie de 37—44% aldehidă formică. Căldura de dizolvare a formaldehidei, de condensare a apei rezultate în reacţie şi cea conţinută în gazele de reacţie este preluată de serpentinele din coloana de absorbţie prin care circulă apă rece.

3) **Sinteze „Oxo".** Adiţia unui mol de oxid de carbon şi de hidrogen la o dublă legătură olefinică cu formarea unui amestec de aldehide cu catenă liniară şi ramificată este numită sinteză „Oxo" sau *hidroformilare*. De exemplu plecînd de la propenă se obţine un amestec de *n*-butiraldehidă şi *izo*-butiraldehidă.

$$CH_3-CH=CH_2+CO+H_2\rightarrow\begin{cases}\rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CHO & 77\%\\ \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CHO}{\underset{|}{CH}}-CH_3\end{cases}$$

O fabrică „Oxo" funcţionează la Combinatul chimic Rîmnicu Vîlcea; cu scopul obţinerii alcoolilor butilic şi 2-etilhexilic. Fabrica foloseşte ca materii prime CH_4, CO_2, şi H_2O (vapori). Bioxidul de carbon (de concentraţie 40%) provenit de la cuptoarele de var este purificat prin absorbţie în K_2CO_3 (soluţie) şi desorbţie, după care se introduce în reactoarele de conversie a metanului împreună cu vaporii de apă, la 850° şi 12—14 at, în prezenţă de Ni/Al_2O_3 catalizator. Rezultă gaz de sinteză în raport de 1 : 1.

Reacţia de oxosinteză are loc la 300 at şi 150° în prezenţa catalizatorului de cobalt în suspensie, care în condiţiile de lucru se transformă $Co(CO)_4$, activ.

Pe lîngă *n*-butiraldehidă şi *izo*-butiraldehidă rezultă ca produse secundare butanol, acetali, esteri şi eteri, care se separă prin distilare. *n*-Butiraldehida este separată de *izo*-butiraldehidă.

Izo-Butiraldehida (ca şi o parte din *n*-butiraldehidă — după necesităţi) este hidrogenată (la 105—140° şi 8—12 at) în prezenţă de Ni — catalizator, cu obţinere de izobutanol.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHO + H_2\rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2OH$$

Scanned with OKEN Scanner

n-Butiraldehida este transformată prin condensare aldolică (în prezență de NaOH 1,8% și la 75°) în 2-etil-hexenal, care se hidrogenează (la 160—180° și 13 at) în prezență de Ni catalizator la 2-etil-hexanol.

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH_2-CHO \\ CH_3-CH_2-CH_2-CHO \end{matrix} \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CHO$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CHO \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}-CH_2OH$$

Izo-butanolul și *izo*-octanolul se folosesc ca materii prime pentru obținerea esterilor (ftalați, sebacați, fosfați) utilizați ca plastifianți.

4) Fabricarea acidului formic și a acidului oxalic. Oxidul de carbon din gazele de sinteză se poate utiliza la fabricarea acidului formic și acidului oxalic.

Acidul formic se obține prin tratarea formiatului de sodiu cu acid sulfuric.

$$2HCOONa+H_2SO_4 \rightarrow 2HCOOH+Na_2SO_4$$

La rîndul său, formiatul de sodiu se poate obține pe două căi:

— *pe cale uscată*, prin barbotarea oxidului de carbon în hidroxid de sodiu topit

$$NaOH+CO \rightarrow HCOONa$$

— *pe cale umedă*, folosind în loc de hidroxid de sodiu, lapte de var și sulfat de sodiu.

$$Ca(OH)_2+Na_2SO_4+2CO \rightarrow CaSO_4+2HCOONa$$

Sulfatul de calciu se separă prin filtrare, iar soluția de formiat se concentrează prin evaporare la vid. Concentratul este uscat într-o instalație cu valțuri încălzite, cînd rezultă formiatul de sodiu sub formă de cristale albe.

Procedeul pe cale umedă se aplică la noi în țară la Uzina Carbosin din Copșa Mică.

Pentru obținerea acidului formic se tratează acidul sulfuric, cu formiat de sodiu în doze mici, pentru a nu se depăși temperatura de 50°C. Acidul formic se distilă sub vid, iar în vasul de reacție rămîne sulfatul de sodiu, care se reutilizează la obținerea formiatului de sodiu. Acidul formic rezultat are o concentrație de 90—94%. Se utilizează în industria textilă și de pielărie, în medicină și în industria alimentară ca agent de conservare.

Acidul oxalic. Prin încălzirea formiatului de sodiu la 420°C se degajă hidrogen și se formează oxalat de sodiu.

$$2HCOONa \rightarrow H_2+NaOOC-COONa$$

Scanned with OKEN Scanner

Oxalatul de sodiu este dizolvat în apă și trecut în oxalat de calciu prin tratare cu hidroxid de calciu. Prin tratarea oxalatului de calciu cu acid sulfuric se pune în libertate acidul oxalic, care se separă prin filtrare de sulfatul de calciu precipitat. Din soluție cristalizează, în urma concentrării, acidul oxalic.

Acidul oxalic se utilizează mai ales ca decolorant în industria textilă și în industria chimică.

Acidul formic și acidul oxalic se fabrică la Uzina Carbosin din Copșa Mică.

3. CLORURAREA METANULUI

Clorurarea metanului este o reacție de substituție a atomilor de hidrogen cu clor. Reacția se propagă în lanț și este declanșată fotochimic, termic sau catalitic. Cea mai răspîndită în industrie este clorurarea termică (în fază gazoasă).

Prin clorurare directă se obține întotdeauna un amestec din cei 4 derivați cloruraţi.

$$CH_4+Cl_2\rightarrow CH_3Cl+HCl\,; \qquad \Delta H=-23{,}9 \text{ kcal.}$$

$$CH_3Cl+Cl_2\rightarrow CH_2Cl_2+HCl\,; \qquad \Delta H=-23{,}7 \text{ kcal.}$$

$$CH_2Cl_2+Cl_2\rightarrow CHCl_3+HCl\,; \qquad \Delta H=-24{,}0 \text{ kcal.}$$

$$CHCl_3+Cl_2\rightarrow CCl_4+HCl\,; \qquad \Delta H=-24{,}4 \text{ kcal.}$$

Procesul poate fi dirijat spre formarea în procente mai mari a derivatului clorurat necesar, prin alegerea raportului Cl_2/CH_4. Astfel, s-a ajuns să se obțină fie 90% clorură de metil, fie 96% tetraclorură de carbon.

Cînd se urmărește fabricarea concomitentă a tuturor produșilor cloruraţi ai metanului, clorurarea se realizează la 450—500 °C la rapoarte Cl_2/CH_4 între 1/4 și 1/5. La temperaturi mai mici de 450°C are loc dezamorsarea clorurării, iar la temperaturi mai ridicate sînt favorizate reacțiile de descompunere termică cu apariția negrului de fum :

$$CH_4+2Cl_2\rightarrow C+4HCl$$

sau de piroliză cu formare de rășini, derivați cloruraţi ai etenei etc.

Procesul tehnologic de fabricare a derivaților cloruraţi ai metanului cuprinde următoarele faze : clorurarea metanului, absorbția în apă a acidului clorhidric din produsele de reacție, neutralizarea produselor de reacție cu soluție de hidroxid de sodiu, uscarea lor cu acid sulfuric, răcirea și comprimarea la 10 at, cînd derivații cloruraţi se lichefiază, putîndu-se astfel separa de metanul nereacționat care este recirculat, precum și separarea derivaților cloruraţi prin rectificare.

Scanned with OKEN Scanner

Clorura de metil, gaz incolor, se transportă lichefiată. Este folosită la metilări, ca agent frigorific, anestezic, dizolvant etc.

Clorura de metilen, lichid neinflamabil, este folosită ca dizolvant pentru grăsimi şi uleiuri, decapant pentru piese metalice, agent frigorific, narcotic uşor. De asemenea se utilizează la deparafinarea uleiurilor minerale.

Cloroformul, lichid cu miros caracteristic; sub influenţa luminii şi umezelii se oxidează, dînd naştere fosgenului ($COCl_2$), gaz foarte toxic. Pentru evitarea oxidării, cloroformul se stabilizează cu alcool etilic absolut. Se foloseşte ca dizolvant pentru grăsimi şi răşini, în narcoze, la prepararea freonilor etc.

Tetraclorura de carbon, lichid neinflamabil; atacă metalele. Se foloseşte ca dizolvant (pentru uleiuri, grăsimi, gudroane), ca agent de stingere a incendiilor.

Derivaţii cloruraţi ai metanului se obţin într-o instalaţie la Combinatul chimic-Borzeşti.

4. AMOXIDAREA METANULUI. FABRICAREA ACIDULUI CIANHIDRIC

Formarea acidului cianhidric din metan şi amoniac decurge endoterm la temperaturi înalte; la peste 1 000 °C reacţia este aproape cantitativă.

$$NH_3+CH_4 \rightarrow HCN+3H_2; \qquad \Delta H=+60{,}1 \text{ kcal}$$

Dificultăţile de a furniza cantitatea de căldură necesară amestecului de reacţie au impus şi utilizarea de aer sau oxigen, astfel încît combustia excesului de metan să furnizeze căldura necesară reacţiei. Reacţia globală se poate formula astfel:

$$NH_3+CH_4+3/2O_2 \rightarrow HCN+3H_2O; \qquad \Delta H=-113{,}3 \text{ kcal}$$

Această reacţie, ca şi reacţia de oxidare a amoniacului la monoxid de azot, este catalizată de platină.

În figura 215 este reprezentată o instalaţie pentru fabricarea acidului după procedeul A n d r u s o v.

Metanul, amoniacul şi aerul (purificat prin spălare cu apă) sînt introduse într-o cameră de amestec *1*, din care trec în reactorul cu sită de platin *2*, unde are loc reacţia la temperatură cuprinsă între 1 000 şi 1 200 °C. Gazele fierbinţi sînt trecute printr-un recuperator de căldură *3* şi apoi în coloana *4*, în care întîlnesc o ploaie de acid sulfuric, ce reţine amoniacul nereacţionat ca sulfat de amoniu. Gazele rămase sînt comprimate şi introduse în coloana de absorbţie *5*, în care se reţine acidul cianhidric în apă, sau într-o soluţie de acid sulfuric. Gazele inerte se evacuează, iar soluţia este trecută în coloana de distilare *6* pentru separarea acidului cianhidric, care după condensare este tratat în vasul *7* cu acid fosforic (0,1—0,2% în greutate faţă de HCN) pentru stabilizare.

Scanned with OKEN Scanner

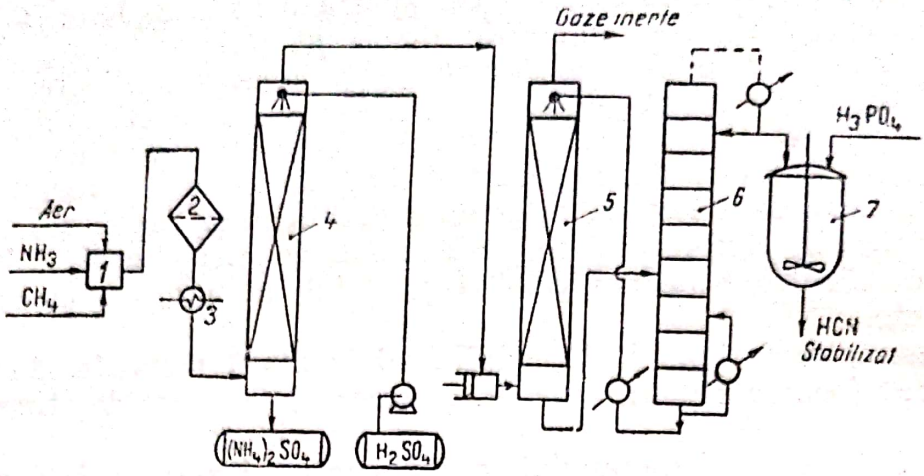


Fig. 215. Fabricarea acidului cianhidric.

Acidul cianhidric este un lichid ($T_f = 25{,}7\,°C$) incolor, instabil, toxic, cu miros caracteristic de migdale amare, solubil în apă şi alcool. Este utilizat la sinteza cianurii de sodiu, a fero şi fericianurilor, a acrilonitrilului (pag. 399) şi a metacrilatului de metil (pag. 373).

În ţara noastră se fabrică acid cianhidric la Uzinele de fire şi fibre sintetice Săvineşti şi la Combinatul chimic „Nicolae Teclu" din Copşa Mică.

5. REACŢIA METANULUI CU SULFUL. FABRICAREA SULFURII DE CARBON

Utilizarea metanului în locul mangalului (care se transportă neeconomic datorită volumului lui aparent mare) prezintă avantaje care au făcut ca în ultima vreme mangalul să fie înlocuit cu metan.

La temperaturi în jurul a 1 000 °C, între sulf şi metan au loc următoarele reacţii endoterme:

$$CH_4 + 4S \rightarrow CS_2 + 2H_2S$$

$$CH_4 + 2S \rightarrow CS_2 + 2H_2$$

$$CH_4 + 2H_2S \rightarrow CS_2 + 4H_2$$

În prezenţa gelului de silice şi a oxidului de aluminiu, la circa 700 °C, se obţin conversii ale metanului în sulfură de carbon de circa 98%.

Din punct de vedere economic, cît şi din considerente tehnico-sanitare se recuperează sulful rămas în gazele de reacţie după absorbţia sulfurii de carbon în ulei. Recuperarea sulfului se realizează prin oxidarea hidro-

Scanned with OKEN Scanner

genului sulfurat în prezență de bauxită, catalizator. Au loc reacțiile exoterme:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O$$

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O$$

$$4H_2S + 2SO_2 \rightarrow 6S + 4H_2O$$

Sulful recuperat este reintrodus în sinteză.

Sulfura de carbon, lichid volatil ($T_f = 46\,°C$), ușor inflamabil și toxic, este utilizată în cantități mari la fabricarea mătăsii artificiale (prin procedeul viscoză), a celofanului, a unor reactivi pentru flotație, acceleratori de vulcanizare etc.

B. CHIMIZAREA HIDROCARBURILOR DIN GAZELE DE SONDĂ

Gazele de sondă conțin, după separarea lor de țiței în schela de producție, alcani, izoalcani (C_1—C_7) și procente foarte mici de ciclani și hidrocarburi aromatice. În instalațiile de desbenzinare, în care se separă gazul uscat și gazolina, nu se realizează o separare înaintată a componentelor. Astfel, gazul uscat, în afara hidrocarburilor necondensabile (C_1—C_3) la presiunea atmosferică și 0 °C, mai conține și omologi superiori cu C_4, C_5 și chiar C_6. De asemenea, invers, gazolina mai conține și propan și chiar etan. De aceea, pentru chimizare este necesară separarea celor două produse în componente pure, în instalații de absorbție și de stabilizare.

Din amestecul de hidrocarburi se înlătură întîi metanul în stare gazoasă, printr-o dublă absorbție cu ulei ușor și cu ulei greu (la — 28 °C și 50 at) a omologilor lui. Nu se urmărește separarea metanului în stare pură, operația fiind costisitoare iar țara noastră dispune de rezerve însemnate de gaz metan de mare puritate în Podișul Transilvaniei. După desorbția din ulei, prin distilare se separă pe rînd etanul, propanul, izobutanul și *n*-butanul, precum și o gazolină stabilizată (pentan plus omologi superiori) (fig. 216). Etanul, propanul și izobutanul separate sînt pure. Pentru obținerea de *n*-butan pur, necesar la fabricarea butadienei, se redistilă butanul.

Din benzina stabilizată, care conține în cea mai mare parte alcani liniari și ramificați, se pot separa prin distilare alcanii liniari (*n*-pentan, *n*-hexan și *n*-heptan), cei ramificați rămînînd în amestecuri.

Hidrocarburile o dată separate se chimizează după cum urmează:

1) **Etanul** se folosește la fabricarea clor-etanului, prin acțiunea directă a clorului activat, reacția peoducîndu-se după un mecanism în lanț.

$$Cl_2 \rightarrow Cl^* + Cl^*$$

$$C_2H_6 + Cl^* \rightarrow C_2H_5^* + HCl$$

$$C_2H_5^* + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + Cl^*$$

Scanned with OKEN Scanner

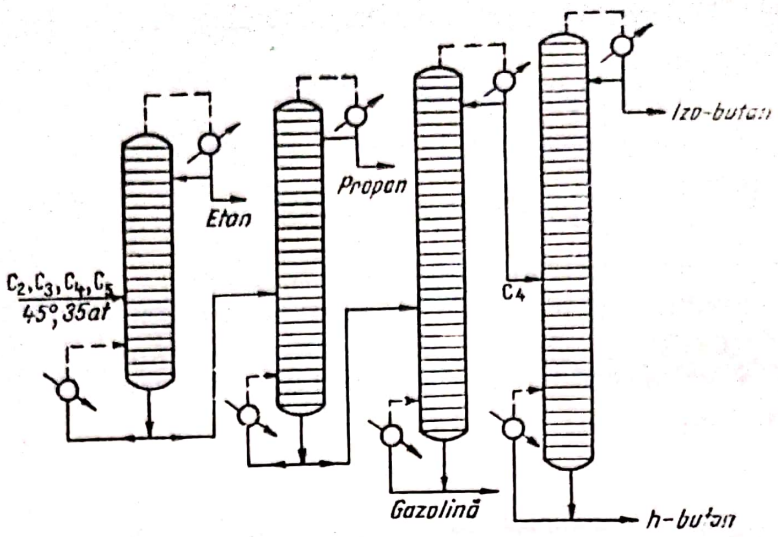


Fig. 216. Fracționarea gazelor de sondă.

Activarea se face fotolitic (în prezența luminii), catalitic [în prezența $Pb(C_2H_5)_4$ sau cărbunelui activ] sau termic.

Ca produse secundare rezultă diclor-etan, clorură de vinil și policloruri. Pentru a evita clorurarea în continuare a clorurii de etil la policloruri, se lucrează în exces de etan, pînă la raport etan/clor de 8/1.

Clor-etanul ($T_f = 12{,}4\,°C$) se folosește în medicină (anestezic), în sinteza organică și la obținerea tetraetil-plumbului dintr-un aliaj de plumb și sodiu:

$$4PbNa + 4C_2H_5Cl \rightarrow Pb(C_2H_5)_4 + 3Pb + 4NaCl$$

Etanul prezent în cantități mari în gazele de sondă este folosit și la obținerea etenei prin dehidrogenare termică (piroliză).

$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2\,; \qquad \Delta H = +32 \text{ kcal.}$$

Instalațiile de piroliză a etanului lucrează la temperaturi cuprinse între 775 și 840 °C, la o presiune în cuptor de 1—2,5 at și la un timp de încălzire de maximum o secundă. Conversia etanului este de circa 50%. În afară de etenă se obțin și alte hidrocarburi gazoase. Astfel, dintr-un etan de puritate 96% (restul fiind metan) se obțin: 33,1% etenă, 35,6% hidrogen, 25,7% etan, 3,9% metan, 0,3% acetilenă, 1,4% hidrocarburi cu C_3 și omologi.

2) **Propanul** este o materie primă deosebit de prețioasă pentru fabricarea etenei și propenei prin piroliză.

Propanul se descompune termic mai ușor decît etanul, adică la temperaturi mai scăzute. La piroliza propanului se produc următoarele două reacții:

$$CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH_2+CH_4 \qquad \text{scindare}$$
$$CH_3-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_2=CH-CH_3+H_2 \qquad \text{dehidrogenare}$$

Scanned with OKEN Scanner

La temperaturi cu puţin sub 720 °C, ambele reacţii decurg cu viteze aproximativ egale. La temperaturi între 720 şi 800 °C, deşi reacţia de dehidrogenare predomină, totuşi proporţia de etenă creşte datorită reacţiei de hidrogenare destructivă a propenei formate:

$$CH_3-CH=CH_2+H_2 \rightarrow CH_4+CH_2=CH_2$$

La temperaturi peste 800 °C se produc şi alte reacţii, cum sînt: dehidrogenarea etenei la acetilenă, dimerizarea etenei şi copolimerizarea etenei şi propenei, care duc la scăderea procentului de etenă:

$$CH_2=CH_2 \rightarrow CH\equiv CH+H_2$$

$$2CH_2=CH_2 \begin{cases} \nearrow CH_2=CH-CH_2-CH_3 \\ \searrow CH_3-CH=CH-CH_3 \end{cases}$$

$$CH_2=CH_2+CH_2=CH-CH_3 \rightarrow C_5H_{10} \text{ (diferiţi izomeri)}$$

La combinatul petrochimic Brazi funcţionează o fabrică de olefine, care foloseşte ca materie primă propan (de 90%) adus în stare lichidă pe conducte sau în cisterne de la rafinăria Brazi sau de la rafinăria Nr. 1 Ploieşti. Piroliza are loc în cuptoare, la 800—810 °C, în prezenţă de abur (0,35 moli abur/1 mol gaz). Rezultă un amestec de hidrocarburi, bioxid de carbon şi oxid de carbon, care se spală cu apă şi se separă prin distilare în coloane cu talere şi clopote. Oxidul de carbon este hidrogenat la metan, iar acesta este folosit drept combustibil. Acetilena este hidrogenată la etenă.

Etena, cu o puritate de 99,8%, este destinată fabricării polietenei şi oxidului de etenă în acelaşi combinat.

Propena are o puritate de 99,5%, şi este destinată fabricării izopropilbenzenului.

3) **n-Butanul** este folosit în general la producerea butenelor şi a butadienei (direct sau în două faze).

Butenele se obţin prin dehidrogenarea butanului după reacţii reversibile, cu mare consum de căldură:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftarrows \underset{\text{butenă-1}}{CH_2=CH-CH_2-CH_3}+H_2; \qquad \Delta H=+21{,}4 \text{ kcal}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftarrows \underset{\text{trans-butenă-2}}{\begin{matrix} CH_3-CH \\ \| \\ CH-CH_3 \end{matrix}}+H_2; \qquad \Delta H=+27{,}2 \text{ kcal}$$

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \rightleftarrows \underset{\text{cis-butenă-2}}{\begin{matrix} CH_3-CH \\ \| \\ CH_3-CH \end{matrix}}+H_2; \qquad \Delta H=+28{,}2 \text{ kcal}$$

Scanned with OKEN Scanner

În afară de acestea mai au loc reacţii de cracare, de formare a butadienei, dimerizări şi descompuneri de dimeri. Butenele se formează în intervalul de temperatură 425—800°C. La aceeaşi temperatură, conversia în butenă-2 este mai mare decît în butenă-1.

Viteza de dehidrogenare este mărită de catalizatori solizi ce conţin oxizi de crom depuşi pe alumină, care sînt activi în intervalul de temperatură 550—600°C, interval în care reacţiile de scindare au loc în măsură neglijabilă (sub 1%).

Dehidrogenarea butanului la butene se realizează într-o instalaţie cu catalizator în strat fluidizat la Combinatul de cauciuc şi produse petrochimice Gheorghe Gheorghiu-Dej.

Utilizarea cea mai importantă a *n*-butenelor este la fabricarea butadienei.

Pentru fabricarea butadienei se supune dehidrogenării amestecul de butene rezultat după prima treaptă de hidrogenare. Toţi trei izomerii conduc la butadienă, în urma unor reacţii endoterme:

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH=CH_2 \\ CH_3-CH=CH-CH_3 \\ \text{(cis sau trans)} \end{matrix} \rightarrow CH_2=CH-CH=CH_2+H_2$$

Temperatura de lucru este de 580—620°C. Se lucrează în prezenţă de catalizatori oxizi (care conţin Cr_2O_3, Fe_2O_3 şi K_2O) şi în prezenţă de vapori de apă. Vaporii de apă supraîncălziţi reduc presiunea parţială a butadienei, evitîndu-se reacţiile de degradare şi de polimerizare. Totodată, aburul furnizează căldura necesară reacţiei şi transformă cocsul depus pe catalizator (în urma degradărilor) în gaz de apă, reducîndu-se la minimum necesitatea de regenerare a catalizatorilor. Conversia la o singură trecere peste catalizator este de 30—35%.

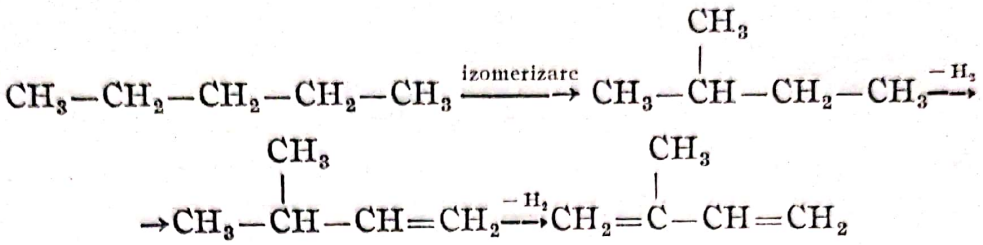
Amestecul de gaze de reacţie se separă de apă, în urma condensării, prin distilare, iar din gaze butadiena se separă prin absorbţie selectivă. La noi în ţară se foloseşte ca absorbant o soluţie de acetat de cupru amoniacal care se regenerează.

4) **Izobutanul** se dehidrogenează la izobutenă, catalitic, pe acelaşi catalizator şi la aceeaşi temperatură. ca în cazul *n*-butanului. Deosebirea constă în separarea produsului principal; *n*-butenele se separă prin distilare fracţionată, iar izobutena prin absorbţie în acid sulfuric. Datorită necesităţilor mari de izobutenă pentru fabricarea cauciucului butilic şi a materialelor plastice poliizobutenice, dehidrogenarea izobutanului se aplică industrial.

5) **n-Pentanul** se găseşte în proporţie de 1—20% în gazolină. Deoarece izopentanul preexistent în gazolină este în cantitate insuficientă pentru noile utilizări ale acestuia la fabricarea cauciucurilor izoprenice, industrial se face izomerizarea *n*-pentanului pe nichel redus catalizator, pe

Scanned with OKEN Scanner

suport de alumo-silice, la 380—390°C şi 25 at. Izopentanul obţinut este dehidrogenat apoi la izopren, în condiţii asemănătoare cu *n*-butanul.



C. CHIMIZAREA FRACŢIUNILOR DE LA DISTILAREA PRIMARĂ A ŢIŢEIULUI

La distilarea primară a ţiţeiului (cap. VII) se obţin fracţiuni petroliere, formate din amestecuri de hidrocarburi ce fierb într-un anumit interval de temperatură (benzină, petrol, motorină) şi rămîne un reziduu, „păcura".

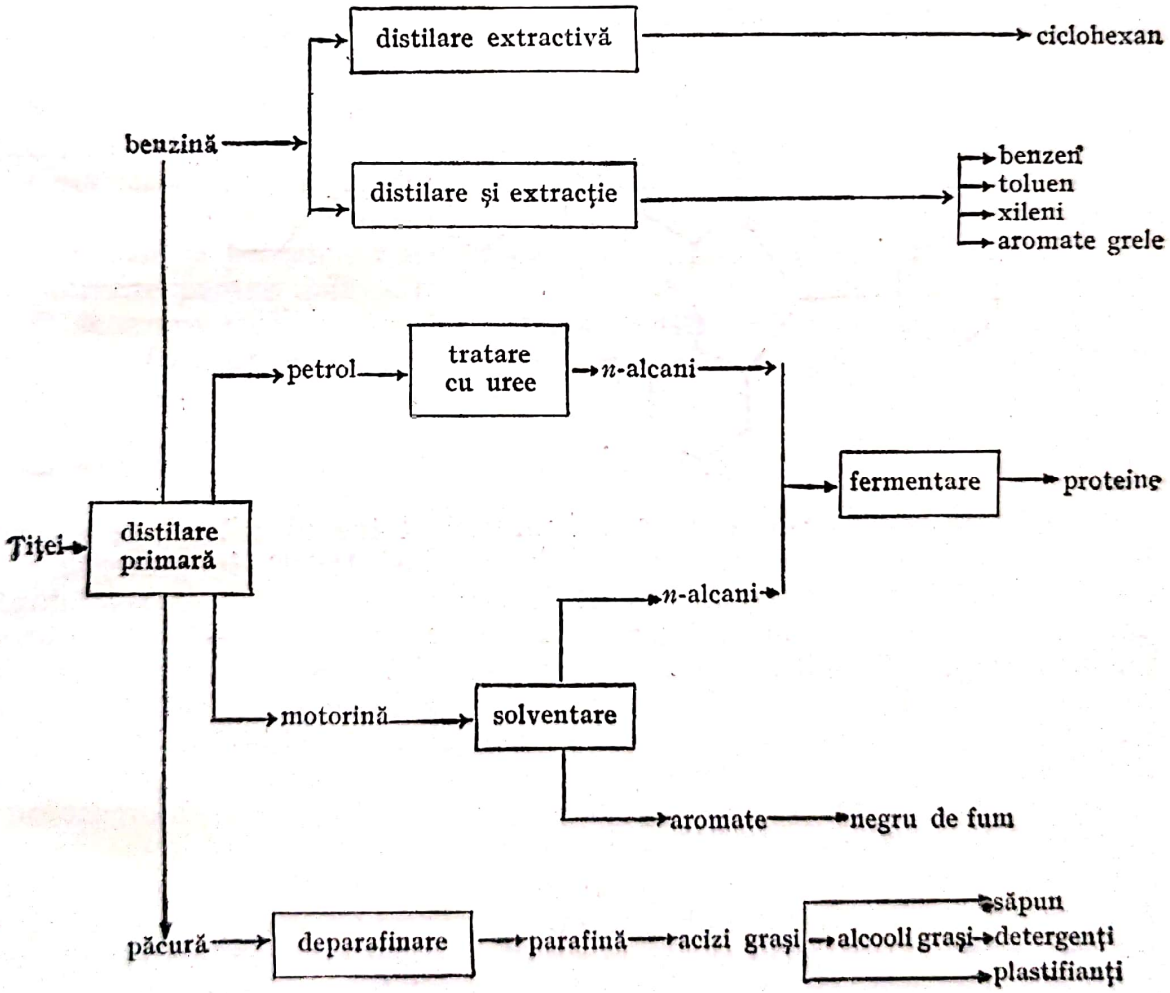
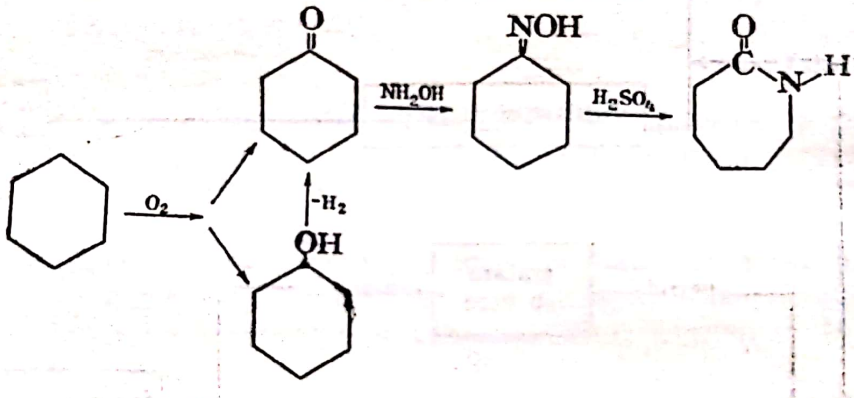


Fig. 217.

Din benzina de la distilarea primară se pot izola prin redistilare şi prin procedee speciale de extracţie o serie de hidrocarburi în stare pură, ca: ciclohexan, benzen, toluen, xileni, care se utilizează la obţinerea diferitelor produse chimice (fig. 217).

Din motorină se obţine negru de fum, iar din păcura parafinoasă se obţine parafină, ce se foloseşte printre altele la fabricarea acizilor graşi.

1) **Separarea ciclohexanului şi metilciclopentanului** (care prin izomerizare cu $AlCl_3$ trece în ciclohexan) din benzine este o operaţie de fracţionare complicată, datorită amestecurilor azeotropice care se formează între ciclani, alcani şi hidrocarburi aromatice. Pentru separarea acestui amestec de hidrocarburi se pot aplica procedee care cuprind operaţii de rectificare, distilare extractivă şi extracţie selectivă. Din ciclohexan se poate obţine ciclohexanonă prin oxidare, folosită la fabricarea caprolactamei sau direct ciclohexanonoximă (prin tratare cu clorură de nitrozil), care este intermediar la fabricarea caprolactamei. Este mai economică însă obţinerea ciclohexanului prin hidrogenarea benzenului rezultat în condiţii economice în procesele de reformare catalitică.



2) **Hidroearburile aromatice,** ca: benzenul, toluenul, xilenii, se găsesc în fracţiunea de benzină care distilă între 60 şi 150°C, în procente variabile după natura ţiţeiului (10—15%), din care se pot extrage după procedeul chimistului român Lazăr Edeleanu (1861—1941) cu ajutorul bioxidului de sulf lichid ca solvent selectiv. Pentru aceasta, benzina se fracţionează în fracţiuni înguste: fracţiunea benzenică 60—85°C, fracţiunea toluenică 85—115°C şi fracţiunea xilenică 115—150°C. Fiecare fracţiune se supune extracţiei separat cu bioxid de sulf, în contracurent, la temperaturi scăzute de —30°C sau —50°C, raportul solvent hidrocarburi aromatice fiind cuprins între 1/6 şi 1/8 în greutate.

Extracţia se realizează (fig. 218) în coloane cu umplutură sau cu talere *1*, în care materia primă se introduce pe la mijlocul coloanei, iar dizolvantul (mai greu) pe la vîrful ei. Pe la vîrful coloanei se separă rafinatul (ce conţine 1—3% SO_2), iar pe la baza ei, extractul format din bioxid de sulf şi hidrocarburi aromatice. Rafinatul şi extractul se supun fiecare vaporî-

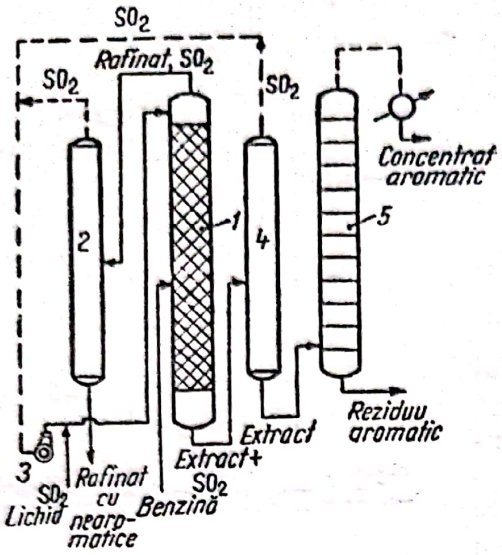


Fig. 218. Extracţia hidrocarburilor aromatice cu SO_2.

zării prin detentă şi separării bioxidului de sulf în coloanele *2* şi respectiv *4*. Hidrocarburile aromatice se neutralizează şi se redistilă în coloana *5*. Bioxidul de sulf este uscat, recomprimat cu compresorul *3* şi recirculat.

Fracţiunile grele de hidrocarburi aromatice separate pe această cale se pot folosi la fabricarea naftalinei printr-un proces de dezalchilare.

În afara bioxidului de sulf se întrebuinţează şi alţi solvenţi selectivi, ca: acetona (pentru extractia benzenului), metil-etil-cetona (pentru extracţia toluenului), dietil-cetona (pentru extracţia xilenilor).

3) **n-Alcanii.** La prelucrarea primară a ţiţeiurilor se separă şi amestecuri de alcani solizi, cunoscute sub numele de *parafină* şi *petrolatum*. Parafina este un amestec de alcani liniari, în special $C_{22}—C_{36}$, care au temperaturi de topire cuprinse între 45 şi 62 °C, iar petrolatumul conţine în proporţie mare izoalcani $C_{35}—C_{52}$, cu temperaturi de topire cuprinse între 51 şi 52 °C. Aceste produse industriale conţin însă şi procente mici (2—6%) de hidrocarburi ciclice, care le fac nepotrivite pentru chimizare.

O separare mai avansată a *n*-alcanilor de celelalte hidrocarburi prezente în fracţiunile de uleiuri medii şi grele sau gaciuri de parafină se face prin extracţie cu uree. Ureea formează cu hidrocarburile liniare cu catene lungi ($C_7—C_{50}$) produse cristaline numite *aducţi*, care se pot separa prin filtrare sau centrifugare. În canalele paralele din reţeaua hexagonală a ureei de forma unui fagure încap numai alcanii liniari; izoalcanii şi hidrocarburile aromatice nu încap.

Aducţii se formează prin agitarea timp de 30—60 min a amestecurilor de hidrocarburi dizolvate într-un solvent indiferent faţă de uree, cu o soluţie concentrată de uree în apă sau uree solidă, la 15—25 °C, în prezenţă de mici cantităţi de alcool sau cetone inferioare. Aductul format se separă de soluţie şi de restul de hidrocarburi prin filtrare şi se descompune prin încălzire în apă la 60 °C, cînd ureea se dizolvă, iar fracţiunea alcanică se separă deasupra. Ureea poate fi folosită în urma evaporării apei.

Parafina este materia primă în procesul de oxidare în care se obţin alcooli graşi aciclici $C_4—C_{12}$ şi acizi graşi $C_1—C_{25}$, într-un amestec în care predomină $C_{10}—C_{20}$.

Procesul chimic constă în ruperea moleculei parafinice şi în combinarea oxigenului din aer cu radicalii formaţi.

$$CH_3—(CH_2)_m—CH_2—CH_2—(CH_2)_n—CH_3+5/2O_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3—(CH_2)_m—COOH+CH_3—(CH_2)_n—COOH+H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Catena liniară se rupe către mijloc, obţinîndu-se acizi cu un număr mai mic de atomi de carbon decît hidrocarbura de la care derivă. Reacţia este catalizată de catalizatori solubili, ca stearat de zinc sau de mangan, naftenat de cobalt, permanganat de potasiu (circa 1%) etc.

Oxidarea parafinei (fig. 219) se face discontinuu într-un reactor metalic *1*, prevăzut la partea superioară cu o ciupercă *2*, pentru separarea picăturilor din curentul de gaze. Materia primă intră pe la partea inferioară, iar aerul coboară printr-o conductă pînă la partea inferioară a reactorului, unde se distribuie în ţevi perforate *3*. Reglarea temperaturii se realizează cu ajutorul unei serpentine plasate în interiorul reactorului, prin care se circulă apă sau abur.

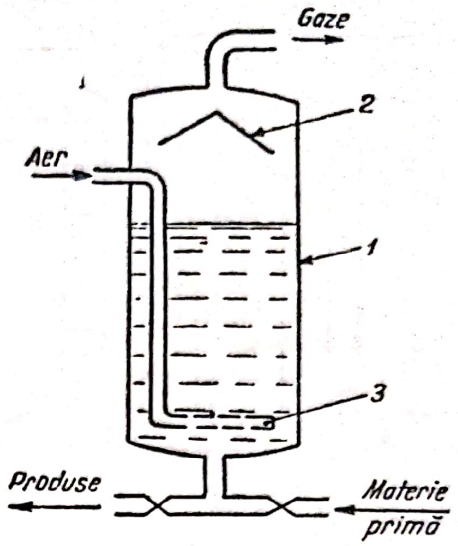


Fig. 219. Reactor pentru oxidarea parafinei.

Pentru amorsarea reacţiei, parafina se încălzeşte la 130°C şi apoi se suflă aer cu un debit progresiv. Temperatura scade repede la 100°C şi se menţine astfel circa 22 ore, cînd se transformă aproximativ 32% din parafină. Pe la partea superioară a reactorului ies gazele care conţin şi un amestec de vapori de apă, acizi şi alcooli inferiori; în urma unei răciri se separă apele acide condensate. Produsul ce iese pe la baza reactorului este spălat cu apă, în care se dizolvă acizii şi alcoolii inferiori (cu C_1—C_4), este trecut apoi într-o autoclavă la 100°C, în care se face saponificarea acizilor graşi cu o soluţie de 50% NaOH. În urma acestei operaţii se decantează nesaponificabilele (separate în stratul superior) de soluţia apoasă de săpun (separată în stratul inferior).

Soluţia de săpun conţine şi săruri de sodiu ale hidroxiacizilor, rezultaţi ca produşi secundari de oxidare, şi parafină (nesaponificabilă) dizolvată micelar. De aceea, soluţia este încălzită în cuptoare tubulare la 300—350°C şi 80—120 at, condiţii în care hidroxiacizii trec în acizi nesaturaţi.

$$R-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2(CH_2)_n-COOH \rightarrow R-CH_2-CH=CH-(CH_2)_n-COOH + \underset{\displaystyle H_2O}{H_2O}$$

Prin destinderea amestecului la ieşirea din cuptor are loc evaporarea nesaponificabilelor şi obţinerea unui săpun topit. Acizii graşi sînt puşi în libertate prin hidroliza săpunului cu acid sulfuric şi fracţionaţi prin distilare la vacuum.

Fracţiunile de acizi au diferite utilizări:

— acizii cu C_1—C_4— în sinteze organice (esterificare, fabricarea solvenţilor);

— acizii cu C_5—C_{18} — la fabricarea alcoolilor graşi (prin reducere);

Scanned with OKEN Scanner

— acizii cu $C_{19}—C_{22}$ — la fabricarea săpunului;

— acizii cu mai mult de C_{22} — la obținerea de surogate de ceruri naturale.

Întrebuințările variate ale acizilor grași sintetici, în special la fabricarea săpunului, care duce la înlocuirea grăsimilor animale și vegetale comestibile, fac această fabricație deosebit de importantă. În țara noastră funcționează cu bune rezultate o instalație industrială la Fabrica SIN-București.

Deoarece cerințele de alcooli grași au crescut mult, s-a trecut la obținerea lor prin hidrogenarea acizilor grași. Aceasta se realizează în exces de hidrogen, în prezența catalizatorilor ce conțin nichel, sub presiune de 325 at și circa 300 °C.

$$CH_3—(CH_2)_n—COOH+2H_2 \rightarrow CH_3—(CH_2)_n—CH_2OH+H_2O$$

Separarea catalizatorului de produsele de reacție se face prin decantare și filtrare. Alcoolii bruți sînt distilați sub vid. Hidrogenul este recirculat.

Hidrogenarea se realizează într-o instalație de la Combinatul chimic Borzești, cu hidrogen obținut la electroliza clorurii de sodiu.

Spre deosebire de procedeele din alte țări, care constau în hidrogenarea acizilor grași sub formă de esteri ai unor alcooli inferiori, procedeul original prin hidrogenare directă folosit la noi este mult mai avantajos, deoarece se elimină instalațiile necesare esterificării, separării și recuperării alcoolului inferior.

Alcoolii grași cu $C_{12}—C_{18}$ sînt folosiți la fabricarea de detergenți biodegradabili — alcooli sulfatați (perlan) la Fabrica Azur din Timișoara, prin sulfatare cu acid sulfuric monohidrat la 50—60 °C.

$$CH_3—(CH_2)_n—CH_2OH+H_2SO_4 \rightarrow CH_3—(CH_2)_n—CH_2—O—SO_3H+H_2O$$

Alcoolii sulfatați sînt neutralizați cu hidroxid de sodiu, rezultînd sarea de sodiu $CH_3—(CH_2)_n—CH_2—O—SO_3Na$, care se usucă și se condiționează.

Alcoolii grași se mai utilizează la fabricarea plastifianților (necesari industriei de prelucrare a cauciucului și maselor plastice), la fabricarea vopselelor și a lacurilor, ca agenți de flotare, și în cosmetică.

Proteine din n-alcani. Dezvoltarea culturilor monocelulare de tipul drojdiei sau a bacteriilor constituie o nouă cale pentru realizarea unor cantități importante de proteine.

Drojdia furajeră se obține prin introducerea într-un fermentator (continuu) prevăzut cu dispozitiv de amestecare a materiilor prime:

— *n*-parafine, (care constituie sursa de carbon și hidrogen) pînă la C_{18} extrase din petrol și motorine prin metoda aducțiilor cu uree;

— drojdii (din speciile Candida și Torula);

Scanned with OKEN Scanner

— soluții apoase de săruri minerale care conțin ionii K^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} și compuși cu azot;

— aer care furnizează oxigenul necesar.

Din biomasa rezultată în fermentator se separă într-un separator, soluția de drojdie de apele reziduale. Soluția de drojdie este spălată și separată de produsele secundare după care este uscată. Pulberea rezultată poate fi utilizată direct în hrana animalelor înlocuind făina de pește sau de soia — bogate în proteine.

În vederea folosirii ca alimente s-au extras proteine lipsite de gust și miros și cu o compoziție în aminoacizi similară cu a cărnii.

D. CHIMIZAREA FRACȚIUNILOR OBȚINUTE PRIN PRELUCRAREA TERMOCATALITICĂ A PRODUSELOR PETROLIERE

O altă sursă de materii prime pentru industria petrochimică o constituie hidrocarburile olefinice și aromatice rezultate la prelucrarea termică și termocatalitică a unor produse petroliere provenite de la prelucrarea primară a țițeiului (fig. 220).

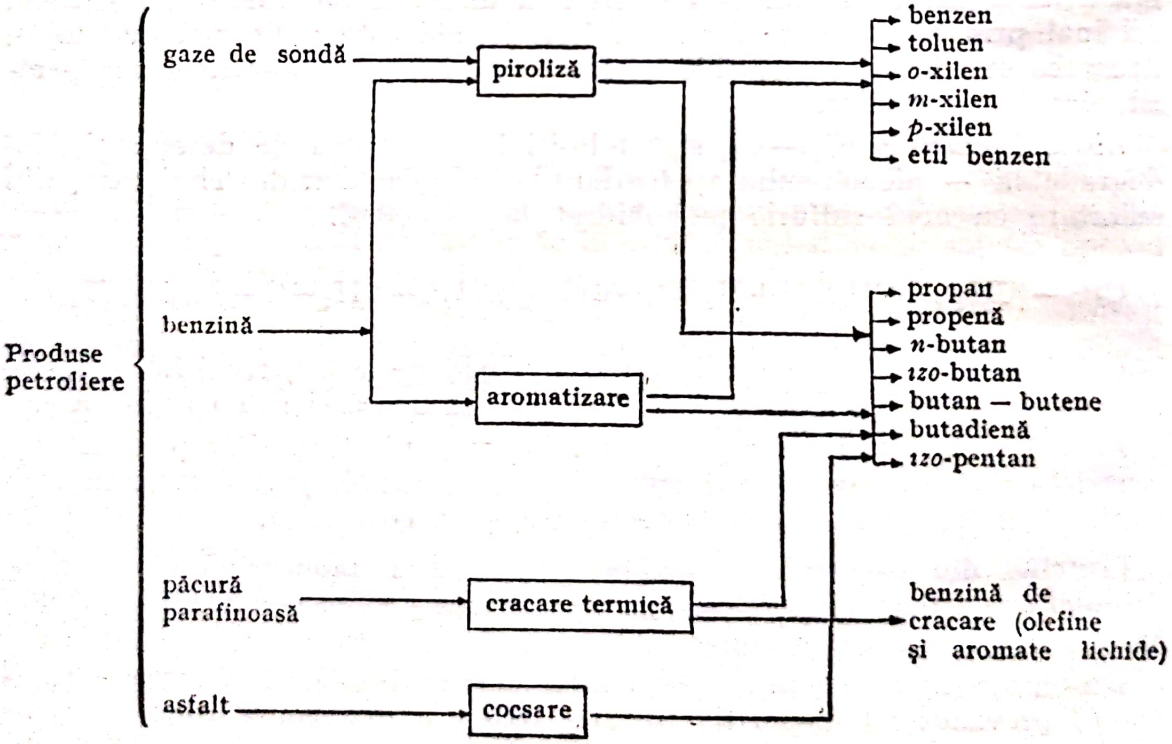


Fig. 220. Schema valorificării petrochimice a unor produse petroliere prin procedee tehnice și catalitice.

Astfel hidrocarburile olefinice gazoase se obţin fie prin piroliza gazelor de sondă (procedeu aplicat la Brazi, pag. 334) fie prin piroliza unor fracţiuni lichide (procedeu aplicat la Piteşti).

În ţările producătoare de ţiţei se pleacă mai ales de la gazele de sondă iar în cele importatoare de ţiţei (ca ţările din apusul Europei) se folosesc produsele lichide. În ţara noastră care extrage cantităţi importante de ţiţei, dar care a început să şi importe ţiţei se folosesc ca materii prime atît gazele de sondă cît şi benzina.

Piroliza benzinelor se realizează la temperaturi de 810—850° în prezenţa aburului, care micşorînd presiunea parţială de vapori a hidrocarburilor preîntîmpină cracarea lor adîncă pînă la cocs.

La Combinatul petrochimic Piteşti (v. anexa *3*) se folosesc ca materii prime amestecuri de benzine cu intervalul de fierbere 40—275°. Piroliza are loc în ţevile încălzite la exterior cu gaze arse, în cuptoare. Produsele pirolizei sînt răcite în cazane recuperatoare producătoare de abur după care sînt spălate cu ulei pentru reţinerea produşilor grei cu C_{9+}. Restul produşilor sînt comprimaţi şi răciţi cînd condensează produşii lichizi iar cei gazoşi (C_1—C_4) sînt refulaţi. Produşii gazoşi sînt spălaţi cu o soluţie de NaOH, pentru îndepărtarea H_2S şi CO_2, comprimaţi, răciţi, uscaţi (pe Al_2O_3 şi site moleculare) şi fracţionaţi cînd rezultă două fracţiuni ce cuprind: C_1+C_2 şi respectiv C_{3+}. Prima fracţie este demetanată într-o coloană de fracţionare. Fracţia C_2 care conţine şi acetilenă, este supusă hidrogenării selective (pe Pd/Al_2O_3) pentru trecerea acetilenei în etilenă şi fracţionării pentru separarea etenei de etan.

Etanul este recirculat la cuptorul de piroliză. Fracţia C_{3+} este fracţionată pentru obţinerea propenei şi a butadienei.

Produsele lichide rămase după debutanare, sînt bogate în hidrocarburi aromatice. Ele sînt supuse unei fracţionări cînd se separă fracţia cu C_5—C_8 şi fracţia C_{8+}.

Fracţia C_5—C_8 este supusă hidrogenării la rece (pe Pd/Al_2O_3 la 60—80° şi 45—50 at) pentru hidrogenarea diolefinelor prezente. Benzina astfel tratată este fracţionată separîndu-se trei fracţiuni în intervalul de temperatură corespunzător: 50—80; 80—145 şi 145—250°.

Fracţia 80—145° care conţine benzen, toluen şi xileni este hidrogenată la cald (pe Mo—Co, la 300° şi 45—52 at) pentru îndepărtarea completă a olefinelor şi a compuşilor cu azot şi sulf, după care este supusă extracţiei cu N-metilpirolidonă cînd se separă aromatele de nearomate. Rafinatul este trimis înapoi la cuptoarele de piroliză iar din extractul aromatic se separă prin distilări fracţionate benzenul şi toluenul de xileni.

Hidrocarburile olefinice gazoase au următoarele utilizări:

1) **Etena** este materia primă pentru fabricarea diclor-etenului simetric $CH_2Cl—CH_2Cl$ (prin clorurare fotochimică sau termică), pentru fabricarea oxidului de etenă, a acetaldehidei şi a polietenei (cap. XIV).

Scanned with OKEN Scanner

Oxidul de etenă se obţine prin oxidarea directă cu aer a etenei la 220—280 °C, în prezenţa unui catalizator pe bază de argint.

$$CH_2=CH_2+1/2O_2 \rightarrow CH_2-CH_2 \quad (O); \qquad \Delta H=-35 \text{ kcal/mol.}$$

Pe lîngă oxidul de etenă se mai formează prin reacţii exoterme bioxid de carbon, formaldehidă, acid formic, acetaldehidă etc. Oxidul de etenă se poate separa din gazele de reacţie prin condensare şi rectificare la temperaturi joase. Cînd este destinat fabricării glicolului se transformă direct în glicol, prin absorbţie în soluţii diluate de acid sulfuric (care are rol de catalizator).

$$CH_2-CH_2 \ (O) \xrightarrow{H_2O} HOCH_2-CH_2OH$$

Oxidul de etenă fierbe la +13,5 °C şi este solubil în apă, alcool şi eter.

Numeroasele întrebuinţări ale oxidului de etenă se datoresc reacţionabilităţii sale; astfel poate da reacţii de adiţie şi de polimerizare. Oxidul de etenă se foloseşte la fabricarea glicolului, etanolaminelor (prin adiţie de amoniac), polietilenglicolului etc.

În ţara noastră se fabrică oxid de etenă şi glicol la Combinatul petrochimic — Ploieşti.

2) **Propena** se poate chimiza asemănător cu etena.

Prin clorurare propena trece în diclor-propan, dacă se lucrează la temperatură joasă (25—30 °C) în prezenţă de catalizatori $SbCl_5$ sau $FeCl_3$:

$$CH_3-CH=CH_2+Cl_2 \rightarrow CH_3-CHCl-CH_2Cl$$

La temperaturi ridicate (500 °C) şi la rapoarte moleculare propenă/clor de 3/1 se obţine clorură de alil, conversia clorului fiind completă:

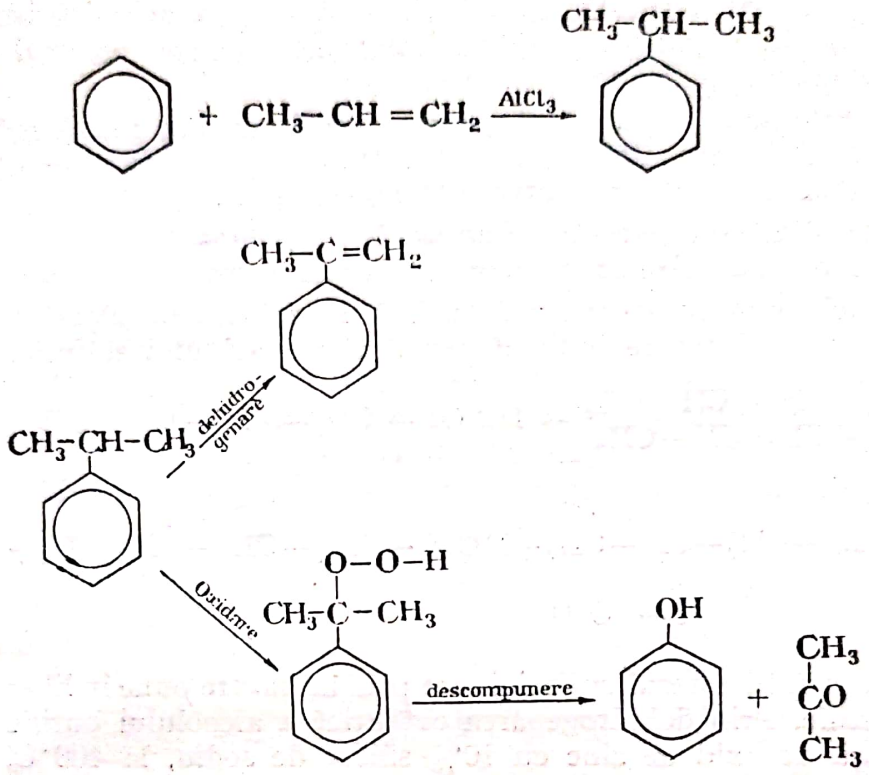
$$CH_3-CH=CH_2+Cl_2 \rightarrow CH_2Cl-CH=CH_2+HCl$$

Clorura de alil se foloseşte ca intermediar la fabricarea alcoolului alilic (iar acesta ca intermediar la fabricarea glicerinei), a materialelor plastice şi a plastifianţilor.

Propena poate fi polimerizată la presiune joasă asemănător cu etena, cu formare de polipropenă (cap. XIV).

De asemenea, propena este folosită la alchilarea benzenului pentru obţinerea cumenului (izopropilbenzenului), din care prin dehidrogenare se ob-

ţine α-metil-stiren, iar prin oxidare hidroperoxid de cumen, produs intermediar la obţinerea fenolului şi acetonei.



Aceste fabricaţii se aplică la Combinatul de cauciuc şi produse petrochimice Gheorghe Gheorghiu-Dej şi la Combinatul Petrochimic—Brazi.

Pentru prepararea izopropilbenzenului se foloseşte un benzen petrochimic de 99% şi fracţiunea C_3 din gazele de cracare, care conţine un amestec de propan şi propenă, sau propenă obţinută prin piroliza propanului. Alchilarea se realizează în prezenţă de triclorură de aluminiu sau acid fosforic. Pentru a nu se descompune catalizatorul $AlCl_3$, gazele sînt în prealabil uscate prin trecere peste Al_2O_3, care adsoarbe apa. Gazele circulă în contracurent cu benzenul, în care este dizolvat catalizatorul şi polialchilbenzen obţinut anterior. Masa de reacţie este trecută în decantoare pentru separarea complexului catalitic, apoi este spălată cu apă, neutralizată (conţine HCl de la hidroliza $AlCl_3$) cu hidroxid de sodiu, apoi spălată din nou şi supusă rectificării. În afară de izopropilbenzen mai rezultă etilbenzen, butilbenzen şi polialchilbenzen.

Dehidrogenarea cumenului la α-metil-stiren se efectuează la 620—625 °C, în prezenţă de catalizatori ce conţin oxizi de fier, în exces de vapori de apă (ca diluant), realizîndu-se conversii de 44% şi randamente de 93—96%.

Oxidarea cumenului la hidroperoxid se face cu aer la 120 °C şi 4 at în fază lichidă. Hidroperoxidul de cumen se purifică prin distilare sub vacuum.

Descompunerea hidroperoxidului în acetonă și fenol se realizează în autoclave în prezența acidului sulfuric (0,02—0,1%).

Fabricarea fenolului prin procedeul cumen este deosebit de avantajoasă față de fabricarea fenolului prin topirea alcalină a acidului benzensulfonic (aplicată la Făgăraș), productivitatea este de trei ori mai mare, iar prețul de cost aproape la jumătate.

3) **Butenele** sînt, după etenă, hidrocarburile cu cea mai largă utilizare industrială. În urma diferitelor prelucrări ale fracțiunilor de țiței se obțin circa 10 000 t butene pentru 1 000 000 t țiței.

O parte din *n*-butene sînt folosite la obținerea butadienei, monomer important pentru fabricarea cauciucurilor sintetice.

n-Butenele servesc ca materie primă la fabricarea alcoolului butilic-secundar, prin hidratare indirectă cu ajutorul acidului sulfuric.

$$\begin{matrix} CH_3-CH_2-CH=CH_2 \\ \text{sau } CH_3-CH=CH-CH_3 \end{matrix} + H_2SO_4 \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle O-SO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle O-SO_3H}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 + HOH \rightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 + H_2SO_4$$

Se formează întîi esterul sulfuric, care prin hidratare pune în libertate alcoolul sec-butilic. Prin dehidrogenarea catalitică a alcoolului butilic secundar, în prezență de oxid de zinc cu 10% silicat de sodiu, la 400°C, se obține metil-etil-cetonă (MEC).

$$CH_3-CH_2-CHOH-CH_3 \rightarrow H_2 + CH_3-CH_2-CO-CH_3$$

La Uzina petrochimică-Brazi se obține MEC pe această cale. MEC-ul se folosește ca solvent în industria lacurilor, la deparafinare în industria lubrifianților, în industria cauciucului și a altor elastomeri.

4) **Izobutena** obținută din gazele de rafinărie sau din gazele de sondă prin izomerizarea *n*-butanului la izobutan și dehidrogenarea acestuia se poate chimiza pe următoarele căi:

— Polimerizare.

izobutenă —
- → (dimerizare) — izooctene → benzină octanică
- → (polimerizare la polimeri inferiori) — poliizobutene → lubrifianți lichide
- → (polimerizare la macromolecule) → poliizobutene, semisolide (Opanol, Vistanex)

— Copolimerizare.

izobutenă → | → butil-cauciuc
diene C_5-C_6 → |

— Hidratare indirectă.

$$\text{izobutenă} \xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O]{\text{esterificare şi hidroliză}} \text{alcool terţ-butilic}$$

— Alchilare.

$$\text{izobutenă} \xrightarrow[\text{fenol}]{\text{alchilare}} \text{terţ-butil-fenoli.}$$

Terţ-butil-fenolii sînt folosiţi ca antioxidanţi la prelucrarea maselor plastice.

5) **Izopentenele**, 2-metil-1-butena, 2-metil-2-butena şi 3-metil-1-butena se pot folosi ca materii prime pentru fabricarea izoprenului.

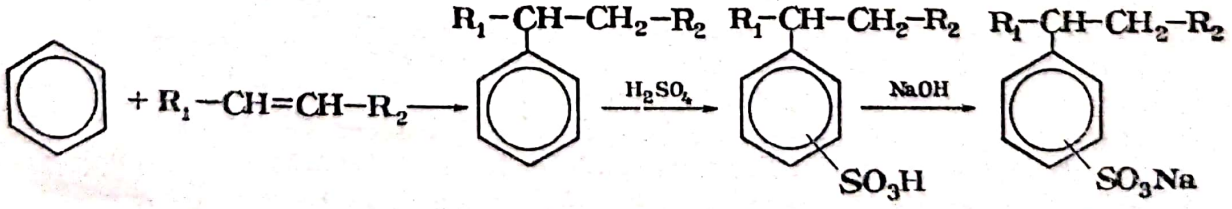
6) **Benzinele de cracare** termică sînt amestecuri foarte eterogene de hidrocarburi, a căror compoziţie depinde mai mult de condiţiile de lucru în care au fost obţinute decît de materia primă.

Una din utilizările cele mai importante ale hidrocarburilor lichide rezultate la cracare, care s-a dezvoltat în ţara noastră în ultimii ani, este aceea de obţinere a detergenţilor alchil-aril-sulfonici.

La uzina de detergenţi-Ploieşti se fabrică după un procedeu românesc, care foloseşte ca materie primă alchenele şi hidrocarburile aromatice existente în fracţiunea 70—225 °C, obţinută la cracare, detergenţi alchil-aril-sulfonici notaţi convenţional AAS. În această fracţiune sînt cuprinse circa 40—44% alchene cu C_7—C_{12} şi circa 12% hidrocarburi aromatice cu C_6—C_{11}, în care predomină toluenul. La acestea se mai adaugă toluen, obţinut tot pe cale petrochimică. Se produc în principal reacţiile: alchilarea hidrocarburilor aromatice cu alchene sub acţiunea H_2SO_4 monohidrat la 10—15 °C şi sulfonarea alchilatelor cu H_2SO_4 fumans (20% SO_3) la 8—30 °C. Produsul industrial mai conţine monosulfaţi de alchil (alcooli sulfataţi).

Acizii sulfonici ce conţin exces de acid sulfuric sînt neutralizaţi, se obţin sărurile de sodiu ale acizilor alchil-aril-sulfonici şi ale alcoolilor sulfataţi, care împreună cu Na_2SO_4 constituie componenţii principali ai detergentului (numit comercial ALBA, iar pentru export DERO).

Substanţele active iau naştere după următoarea schemă de reacţie:

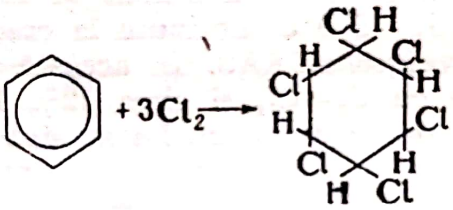


$$R_1-CH=CH-R_2 + H_2SO_4 \rightarrow R_1-\underset{\underset{SO_3H}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{CH}}-CH_2-R_2 \xrightarrow{NaOH} R_1-\underset{\underset{SO_3Na}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{CH}}-CH_2-R_2$$

Hidrocarburile aromatice, produse în cantităţi mari în procesele de aromatizare şi de piroliză a fracţiilor lichide, au o mare gamă de utilizări în industria de sinteză organică (obţinere de monomeri, antidăunători, medicamente şi stimulatori) dintre care unele mai importante sînt menţionate în continuare:

7) **Benzenul** constituie materia primă pentru produse importante cum este fenolul (obţinut prin procedeul hidroperoxidului de cumen sau prin topirea alcalină a benzensulfonatului de sodiu). Fenolul este la rîndul său materia primă pentru bachelită, erbicide, plastifianţi şi pentru caprolactamă. Cantităţi importante de benzen sînt consumate la fabricarea α-metil-stirenului. O parte din benzen este folosit la fabricarea insecticidelor de largă utilizare ca hexaclorciclohexan (*H.C.H*) şi diclordifeniltricloretan (*D.D.T*).

Hexaclorciclohexanul se fabrică prin clorurarea benzenului printr-o reacţie de adiţie. Din reacţie rezultă, în afara *HCH*-ului şi cantităţi de compuşi de substituţie ai benzenului care dau produsului un miros pătrunzător neplăcut.



Hexaclorciclohexanul obţinut prin clorurarea benzenului este un amestec de cinci stereoizomeri, α, β, γ, δ, ε, în următoarele proporţii:

α 55—70%, β 5—14%, γ 9—13%; δ 6—8%, ε 3—4%;

alţi produşi cloruraţi 5—10%.

Izomerii din amestec pot fi separaţi prin cristalizare fracţionată. Ei se deosebesc foarte puţin prin proprietăţile lor chimice dar au acţiune insecticidă diferită. Cel mai activ este izomerul γ, iar cel mai puţin activ este izomerul α, care se obţine în proporţia cea mai mare.

În figura 221 este reprezentată schema de fabricare a *H.C.H*. Clorurarea benzenului se face în două faze: întîi are loc absorbţia clorului în benzen, în aparatul *1*, răcit cu saramură la +5° şi după aceea clorurarea propriu-zisă, sub influenţa radiaţiilor ultraviolete în fotocloruratorul emailat *2*. Reacţia fiind exotermă aparatul este răcit cu apă în manta. Se foloseşte un exces de benzen pentru ca hexaclorciclohexanul rezultat să rămînă în soluţie. După clorurare soluţia de *H.C.H* este neutralizată în vasul *3*, sub agitare cu o soluţie de NaOH 30%. Leşia epuizată separată datorită diferenţei de densitate se evacuează printr-un preaplin la canal.

Soluţia de *H.C.H* în benzen este concentrată în evaporatorul *4*, atît cît este necesar ca la răcire să se depună cristale de *H.C.H* bogate în izomeri

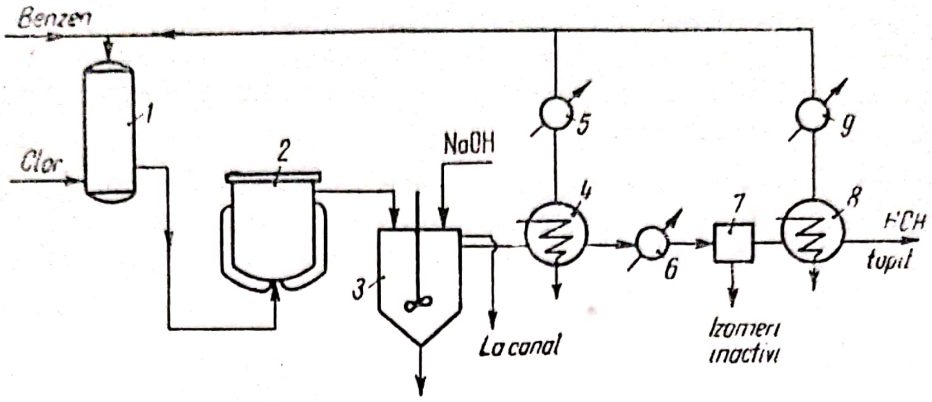
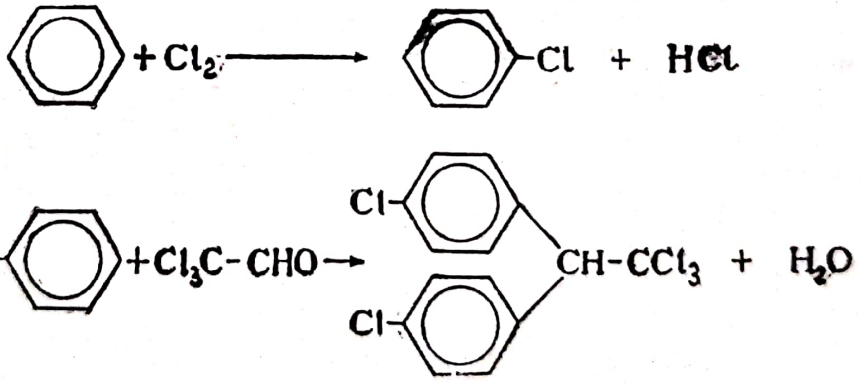


Fig. 221. Schema tehnologică de fabricare a hexaclorciclohexanului.

inactivi; vaporii de benzen sînt condensați în condensatorul *5* din care benzenul este introdus în aparatul *1*. Soluția benzenică este răcită *6*, cînd cristalizează izomerii inactivi ce se separă apoi în centrifuga *7*; soluția bogată în izomer γ este concentrată în evaporatorul *8*, din care rezultă vaporii de benzen ce sînt apoi condensați în condensatorul *9*, iar benzenul recirculat și o topitură de *H.C.H* bogată în izomer γ care în urma răcirii se întărește într-un strat de 2—3 cm; acesta este spart în bucăți și ambalat.

Diclordifeniltricloretanul se obține prin condensarea la temperatură joasă 5—25° a monoclorbenzenului cu cloralul în prezența acidului sulfuric oleum (cu 5—7% SO_3) ca deshidratant. Monoclorbenzenul se obține la rîndul său prin clorurarea benzenului în prezență de $FeCl_3$ catalizator, iar cloralul din alcool etilic și clor.



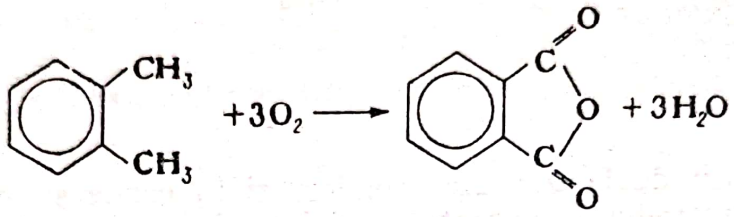
H.C.H.-ul și *D.D.T*-ul se fabrică în țara noastră, la Uzinele chimice Turda și la Combinatul chimic Borzești, iar *H.C.H*-ul și la Combinatul chimic Rîmnicu Vîlcea, în cantități care acoperă complet nevoile țării noastre rezultînd și disponibilități pentru export.

Benzenul este de asemenea folosit la obținerea nitrobenzenului din care prin reducere se obține anilina, un intermediar important la fabricarea coloranților.

Scanned with OKEN Scanner

8) **Toluenul** este utilizat ca materie primă pentru fabricarea unor produse de tonaj mai mic, trinitrotoluenul, acidul benzoic, clorura de benzil şi clorura de benziliden. O cantitate mare de toluen este transformată prin hidrodealchilare în benzen.

9) **o-Xilenul** este materia primă pentru anhidrida ftalică. La Combinatul petrochimic Ploieşti, anhidrida ftalică se obţine prin oxidarea *o*-xilenului cu aer la 425—450° folosind drept catalizator V_2O_5/Al_2O_3 în strat fix.

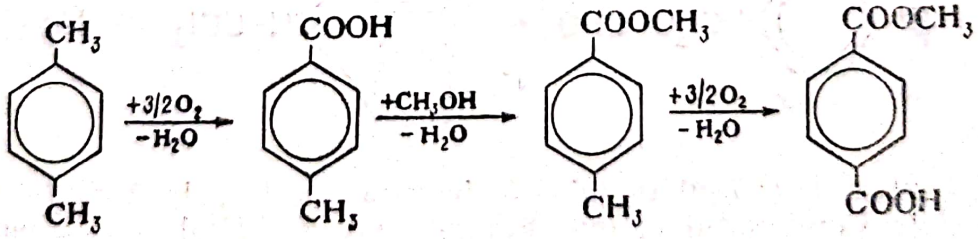


Produsele de reacţie sînt răcite la 130—135°, cît mai aproape de temperatura de topire a anhidridei ftalice (130°), în camere de condesare, în care se depun cristale de anhidridă ftalică. Masa cristalină este topită, rafinată la cald cu acid sulfuric şi purificată prin distilare la vid.

Anhidrida ftalică se foloseşte la fabricarea plastifianţilor (ftalat de etil, butil, octil) şi a răşinilor alchidice (prin policondensare cu glicerină).

10) **m-Xilenul** este astăzi izomerizat la *p*-xilen (pag. 191) deoarece nu are utilizări importante.

11) **p-Xilenul** este materia primă pentru acidul tereftalic. Oxidarea *p*-xilenului se realizează cu aer, la Combinatul petrochimic Ploieşti, în două etape. În prima etapă are loc oxidarea uşoară pînă la acid *p*-toluic care se transformă în produsul intermediar toluat de metil. Acesta se oxidează mai uşor în etapa II-a decît acidul *p*-toluic, la monoesterul acidului tereftalic. Esterificarea este continuată apoi pînă la diesterul metilic care se expediază la Fabrica de fibre sintetice de la Iaşi unde este folosit la policondensarea cu etilenglicol pentru obţinerea de polietilenglicoltereftalat.



12) **Etilbenzenul** este dehidrogenat la stiren (pag. 366).

Capitolul XIV

INDUSTRIA PRODUȘILOR MACROMOLECULARI

A. GENERALITĂȚI

Omul a cunoscut și a folosit, din primele perioade ale evoluției sale produși macromoleculari naturali, ca: lemnul, fibrele vegetale și animale, pielea etc.

Prima modificare chimică a unui polimer natural s-a realizat abia în 1839, prin combinarea cauciucului cu sulful (vulcanizare), cînd dintr-un material plastic s-a obținut unul cu proprietăți elastice.

Mai tîrziu, în anul 1860, s-a obținut primul material plastic, celuloidul, din nitroceluloză și camfor. După aceasta a urmat fabricarea pe scară industrială a fibrelor artificiale (mătasea artificială din nitroceluloză, viscoză, acetat de celuloză etc.).

La începutul secolului nostru s-au obținut primele rășini sintetice, gliptalii și bachelita, iar în perioada anilor 1930-1940 se pun bazele fabricării pe scară industrială a multor materiale plastice și fibre sintetice.

Dezvoltarea pe plan mondial a industriei produșilor macromoleculari se desfășoară într-un ritm care nu a fost egalat pînă în prezent de nici o ramură a industriei chimice. Această dezvoltare se datorește pe de o parte proprietăților produșilor macromoleculari: greutate specifică mică, caracter electroizolant, rezistență la acțiunea agenților atmosferici și chimici, rezistență mecanică deosebită, transparență, posibilități de colorare, prelucrare ușoară etc., care fac ca materialele plastice să se utilizeze tot mai mult ca materiale de construcție, în producția de articole tehnico-sanitare, în electronică, în radioficare etc.

Pe de altă parte, extinderea fabricării produșilor macromoleculari este asigurată de existența unei baze valoroase de materii prime, ca: țiței, gaze naturale, cărbuni etc., care permite o aprovizionare ritmică cu cantități suficient de mari și în sortiment bogat de monomeri.

În țara noastră, industria produșilor macromoleculari a fost slab dezvoltată pînă la naționalizarea principalelor mijloace de producție. În afară de mici cantități de celuloid, galalit, rășini fenol-formaldehidice și fibre artificiale, prelucrate numai în articole caracteristice industriei ușoare, restul produșilor macromoleculari se importau ca produse finite.

Avînd în vedere importanța produșilor macromoleculari și valorificarea superioară a materiilor prime de care dispune țara noastră, conducerea de partid și de stat a acordat, începînd din 1950, o atenție deosebită fabri-

Scanned with OKEN Scanner

cării produșilor macromoleculari. Producția de produși macromoleculari s-a dezvoltat continuu, ajungînd în 1970 la 206 164 t mase plastice și rășini sintetice, la 61 234 t cauciuc sintetic și la 76 613 t fire și fibre chimice.

1. CLASIFICAREA PRODUȘILOR MACROMOLECULARI

Produșii macromoleculari sînt constituiți din molecule cu masă moleculară cuprinsă între cîteva mii și cîteva milioane. Pe lîngă denumirea de *produși macromoleculari*, în tehnică se folosesc și denumirile de *polimeri* înalți sau *rășini sintetice*. Denumirea de „rășină sintetică" este dată unor produși macromoleculari care au proprietăți asemănătoare cu rășinile naturale, respectiv sînt substanțe organice, amorfe, solide sau vîscoase, solubile în majoritatea cazurilor în solvenți organici și insolubile în apă.

În cazul macromoleculelor se poate pune în evidență o anumită *unitate structurală* — denumită și *mer* sau *grupă elementară* — care se repetă identic (de mai multe ori) în structura moleculei. Numărul de unități structurale dintr-o macromoleculă este denumit *grad de polimerizare* și se notează de obicei cu P.

Cunoscînd masa moleculară M a macromoleculei și masa moleculară m a unității structurale, se poate determina gradul de polimerizare P.

$$M = P \cdot m\,; \quad P = \frac{M}{m}.$$

Produsele obținute printr-o reacție de polimerizare au unități structurale cu compoziție chimică identică cu aceea a merilor.

În cazul produselor obținute printr-o reacție de policondensare, unitatea structurală a macromoleculei nu mai are o compoziție chimică identică cu aceea a materiilor prime, deoarece moleculele substanțelor inițiale se unesc între ele, eliminînd simultan cîte o moleculă mai mică (apă, amoniac, acid clorhidric etc.).

Produșii macromoleculari sintetici apar sub forme diferite: mase plastice, cauciucuri, fibre, în funcție de structura lor.

Masele plastice sînt produși macromoleculari sintetici sau naturali modificați, de natură organică, care au proprietăți plastice în condițiile de prelucrare (la încălzire și comprimare) și care, ulterior, în condiții obișnuite de utilizare își mențin forma primită.

Majoritatea maselor plastice conțin pe lîngă substanța de bază (ca, de exemplu, rășină ureo-formaldehidică, fenol-formaldehidică, nitroceluloză), care are rolul de *liant*, și substanțe numite *plastifianți*, care conferă substanței proprietăți plastice, precum și *materiale de umplutură*, ce au rolul de a îmbunătăți proprietățile mecanice, reducînd totodată și consumul

de liant şi preţul de cost al masei plastice. Pe lîngă acestea, la prelucrarea maselor plastice se mai folosesc coloranţi, substanţe capabile să reacţioneze chimic cu liantul, insecticide şi fungicide, pentru a le proteja împotriva distrugerilor de către anumite insecte sau ciuperci.

Cauciucurile sînt produşi macromoleculari, în general moi, cu proprietăţi înalt elastice. O tensiune relativ mică aplicată cauciucurilor produce o alungire de pînă la 2 000%; cînd acţiunea încetează, proba revine la forma iniţială. Datorită elasticităţii lor, cauciucurile sînt numite şi *elastomeri*.

Fibrele chimice sînt constituite din produşi macromoleculari, care au proprietatea de a se fila sub formă de fire subţiri şi rezistente. Aducerea în „starea de fibră" a substanţei de bază este condiţionată de următoarele proprietăţi:

— Substanţa de bază, macromoleculară, să aibă un grad de polimerizare suficient de ridicat.

— Structura macromoleculei să fie liniară (filiformă).

— Între macromoleculele filiforme să existe legături intermoleculare (cum sînt legăturile de hidrogen), care să asigure coeziunea macromoleculelor, sporind astfel rezistenţa firului la tracţiune.

— Polimerul să aibă un grad de cristalinitate cît mai ridicat, adică o aşezare cît mai regulată a macromoleculelor. Aceasta se realizează de obicei prin etirarea (întinderea) polimerului filat.

Produşii macromoleculari posedă o serie de proprietăţi de utilizare valoroase, care au determinat dezvoltarea producţiei lor, dar şi o serie de dezavantaje de care trebuie să se ţină seama la utilizarea lor[1] (tab. 20).

Tabela 20

Proprietăţile tehnice ale produşilor macromoleculari

Proprietăţi tehnice avantajoase	Proprietăţi tehnice dezavantajoase
1 Greutatea specifică redusă; de 4—5 ori mai mică decît a metalelor	1 Rezistenţă termică relativ scăzută. Cele obişnuite pot fi utilizate între 70 şi 200 °C
2 Rezistenţă ridicată la acţiunea agenţilor chimici şi atmosferici	2 Conductivitatea termică scăzută, de aproximativ 200 de ori mai mică decît a oţelului
3 Proprietăţi electroizolante superioare	3 Duritate scăzută
4 Rezistenţă mecanică ridicată	4 Îmbătrînire (modificarea proprietăţilor în timp)
5 Proprietăţi optice superioare (transparenţa unora o întrece pe ceea a sticlei) Se pot colora	5 Unele produse prezintă o curgere plastică lentă numită fluaj, care se intensifică prin ridicarea temperaturii Aceasta duce cu timpul la modificarea formei diverselor obiecte
6 Aspect plăcut	
7 Prelucrare uşoară	
8 Unii sînt elastici, iar alţii se pot trage în fire subţiri	
9 Materii prime accesibile; preţ de cost scăzut	

[1] Dezavantajele prezentate de produşii macromoleculari pot fi parţial sau total înlăturate prin amestecare cu alte materiale.

Scanned with OKEN Scanner

Produşii macromoleculari se deosebesc după proveniență, — naturali sau sintetici, — după compoziția chimică a catenei principale, după structura macromoleculei, după proprietățile fizice, după metodele de obținere, după posibilitățile de prelucrare etc.

După compoziția chimică a catenei principale, produşii macromoleculari se împart în trei grupe:

— produşi ale căror catene principale sînt alcătuite exclusiv din atomi de carbon (carbocatene), ca, de exemplu, polietena, polistirenul, polivinilclorura, polibutadiena etc.;

— produşi care conțin în catenele principale pe lîngă atomii de carbon şi atomi de oxigen, azot, siliciu, fosfor, precum şi alte elemente, ca: celuloza, poliamidele, poliesterii, poliuretanii, polisulfurile, siliconii etc.;

— produşi macromoleculari organo-elementari, cu catena principală alcătuită din elemente anorganice (Si, P, N, Al, Ti şi altele) şi cu catene laterale alcătuite din grupări hidrocarbonate.

După aşezarea spațială a unității structurale se deosebesc macromolecule liniare, ramificate şi tridimensionale.

Obținerea diferitelor structuri este determinată de caracteristicile substanțelor folosite ca materii prime. Dacă se pleacă de la molecule bifuncționale, cum este etena, se obțin macromolecule cu structură liniară, caracterizate printr-o mare flexibilitate şi elasticitate.

Între macromoleculele liniare, în condiții tehnologice determinate, se pot forma punți, rezultînd macromolecule ramificate.

Macromoleculele formate în anumite condiții din molecule bifuncționale şi trifuncționale pot avea structură tridimensională.

Structura macromoleculelor influențează mult proprietățile produsului macromolecular (tab. 21).

Tabela 21

Dependența proprietăților de structura produşilor macromoleculari

	Macromoleculele		
	liniare	ramificate	tridimensionale
Aspectul în stare solidă	fibros	fibros	pulverulent
Solubilitate	bună	bună	slabă sau insolubili
Viscozitatea soluțiilor de 1%	mare	mare	mică
Comportarea la încălzire	se înmoaie	se înmoaie	rămîn rigizi
Duritate	mică	mijlocie	ridicată

Luînd în considerare procedeele de fabricare şi urmărind reacțiile care au loc între materiile prime pînă la formarea polimerilor înalți, produşii macromoleculari se clasifică în trei grupe:

— produşi macromoleculari de polimerizare, care iau naştere în urma unei reacții de polimerizare;

— produşi macromoleculari de policondensare, care rezultă în urma unei reacții de condensare între materiile prime cu formarea unui pro-

Scanned with OKEN Scanner

dus intermediar, care se condensează mai departe de un număr mare de ori, eliminîndu-se totodată din reacție molecule mici de apă, acizi halogenați, amoniac etc.;

— produși macromoleculari, obținuți printr-o modificare chimică a polimerilor sau a policondensatelor naturale. De exemplu, celuloza, care este insolubilă și infuzibilă, poate fi prelucrată în obiecte finite după ce a suferit o transformare chimică.

După comportarea la încălzire, produșii macromoleculari se pot clasifica în:

Produși termoplastici, care au proprietatea de a se înmuia la încălzire și de a-și păstra la răcire forma dată. Această operație se poate repeta de un număr mare de ori, fără ca materialul să sufere vreo transformare printr-o reacție chimică în timpul încălzirii. În acest mod se comportă în special produșii macromoleculari obținuți prin polimerizare.

Produși termorigizi sau termoreactivi, care prin încălzire trec într-o stare infuzibilă și insolubilă, fără a mai reveni prin răcire la proprietățile inițiale, deoarece prin încălzire s-a produs o reacție chimică suplimentară. Din această categorie fac parte mai ales produșii macromoleculari obținuți prin policondensare.

Pornind de la proprietățile lor tehnice, produșii macromoleculari se clasifică în:

Elastomeri, categorie la care predomină proprietățile elastice, asemănătoare cauciucului natural. O tensiune relativ mică aplicată elastomerilor produce o alungire care depășește de mai multe ori lungimea inițială.

Plastomeri, categorie care cuprinde produși macromoleculari, cu un caracter predominant plastic.

2. MATERII PRIME

Materiile prime folosite la fabricarea produșilor macromoleculari sînt: țițeiul, gazele naturale, cărbunii, sarea, aerul, lemnul și stuful.

Din țiței și gaze naturale, prin distilare fracționată (sau alte procedee de separare) și prin transformări chimice realizate în cadrul industriei petrochimice, se obțin produși inițiali folosiți la polimerizare și policondensare.

Din cărbuni, prin cocsificare, rezultă, pe de o parte, gudroane, din care se separă materii prime pentru industria maselor plastice și a fibrelor sintetice, iar pe de altă parte, cocs, care servește la fabricarea carbidului, iar acesta la fabricarea acetilenei.

Sarea este sursa de clor pentru produșii macromoleculari ce conțin clor.

Aerul este sursa de oxigen pentru obținerea produșilor de plecare în fabricarea de produși macromoleculari ce conțin oxigen.

Lemnul și stuful sînt sursa de celuloză folosită la obținerea unor produși macromoleculari artificiali.

Scanned with OKEN Scanner

Produşii macromoleculari sînt rareori folosiţi ca atare, în general ei se amestecă cu diferite materiale (auxiliare), care le modifică proprietăţile. Dintre materialele auxiliare cele mai importante sînt: catalizatorii, plastifianţii, coloranţii, stabilizatorii, solvenţii şi materialele de umplutură.

Catalizatorii se utilizează cu scopul măririi vitezei de reacţie (polimerizare sau policondensare). Pe lîngă catalizatorii propriu-zişi, care influenţează reacţia fără a lua parte la ea, din această categorie fac parte şi iniţiatorii sau *promotorii*, care au un efect asemănător catalizatorilor, cu deosebirea că participă la reacţie, consumîndu-se odată cu materiile prime.

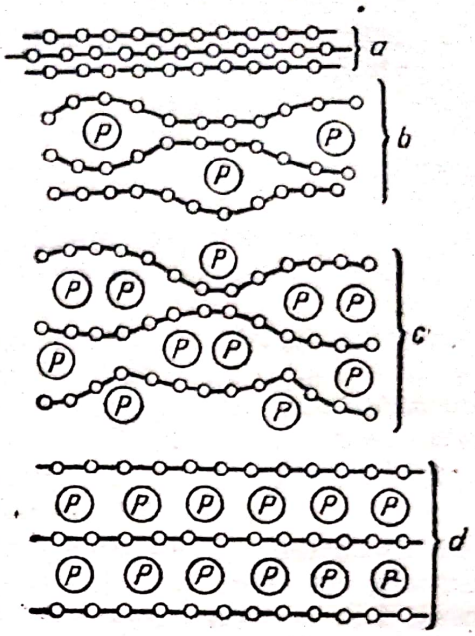


Fig. 222. Efectul cantităţilor crescinde de plastifiant adăugate unui polimer.

Plastifianţii sînt substanţe cu o volatilitate mică, ce se adaugă polimerilor pentru a le modifica proprietăţile plastice şi elastice. Efectul unui plastifiant se bazează pe slăbirea legăturilor secundare dintre molecule, ceea ce are ca efect alunecarea mai uşoară a acestora una peste alta.

Prin mărirea plasticităţii unui produs macromolecular se uşurează prelucrarea sa; totodată are loc micşorarea rezistenţei la tracţiune şi reducerea proprietăţilor dielectrice.

Din punctul de vedere al compatibilităţii plastifiantului cu polimerul (al solubilităţii în polimer) se disting plastifianţi solubili în polimeri, numiţi primari, şi plastifianţi insolubili în polimeri, numiţi secundari. Plastifianţii secundari nu se pot folosi singuri, ci numai în amestec cu cei primari.

Plastifierea are loc după un mecanism asemănăror dizolvării (fig. 222, *a*). La adăugarea unor cantităţi mici de plastifiant *P* acesta pătrunde între catene şi le distanţează (fig. 222, *b*). *Forţele* intermoleculare scad, materialul se înmoaie şi devine flexibil, iar rezistenţa sa la întindere nu scade sensibil. Adăugînd peste 20% plastifiant, se măreşte mai mult distanţa între catene (figura 222, *c*), rămînînd doar zone mici de contact între ele. Rezistenţa mecanică la întindere scade, în schimb creşte rezistenţa la şocuri şi elasticitatea. Mărind cantitatea de plastifiant la peste 60%, catenele de polimer nu mai vin în contact unele cu altele, rezistenţa materialului este practic nulă, iar alungirile elastice nu mai sînt posibile (fig. 222, *d*).

Amestecarea plastifiantului cu polimerul se poate realiza mecanic, la rece sau la cald, prin dizolvarea atît a polimerului cît şi a plastifiantului şi amestecarea celor două soluţii, sau prin adăugarea plastifiantului în monomer, înainte ori în timpul polimerizării.

Un bun plastifiant trebuie să-şi menţină în timp efectul de plastifiere, să fie stabil pînă la temperatura de 200°C şi la acţiunea luminii solare, iar viscozitatea lui să varieze puţin cu temperatura.

Plastifianţii utilizaţi în tehnica prelucrării polimerilor sintetici pot fi: *esteri* ai acidului ftalic (dimetil-, dietil-, dibutil-, dioctil-ftalat), ai acidului fosforic (tributil-, trifenil- şi tricrezil-fosfat), ai acizilor adipic, acetic, benzoic, sebacic, ricinoleic etc., *alcooli* (benzilic, polietilen- şi polipropilen-glicoli), *cetone* (acetofenonă), *hidrocarburi* (parafinice, cu masă moleculară mare), *hidrocarburi clorurate* (parafină clorurată), *nitrili* (nitril adipic).

Coloranţii. Colorarea polimerilor se poate realiza atît cu pigmenţi cît şi cu coloranţi propriu-zişi. Pigmenţii anorganici sau organici (oxizi de zinc, crom, fier, şi titan, sulfuri de zinc, cadmiu, mercur, stibiu, negru de fum, complecşi organici ai metalelor grele etc.), sînt insolubili în polimeri, dau coloraţii opace şi sînt mai rezistenţi decît coloranţii. Coloranţii (azoici, antrachinonici etc.), fiind solubili în polimeri, permit realizarea colorărilor transparente.

Coloranţii sau pigmenţii se introduc în masa polimerului (pe valţuri, malaxoare sau maşini de extrudere) în timpul prelucrării, în cazul unei colorări în masă, sau după prelucrare, în cazul colorării superficiale a obiectului.

Stabilizatorii sînt substanţe care previn degradările pe care le suferă unii polimeri vinilici (îndeosebi clorura de polivinil) în timp. Sub acţiunea căldurii, a oxigenului din aer şi a razelor ultraviolete polimerii cloruraţi suferă o descompunere cu formare de acid clorhidric şi de duble legături între atomii de carbon care au cedat hidrogen şi clor. La locurile unde apar dublele legături se produce apoi o oxidare sau o ramificare a lanţurilor macromoleculare. În urma acestor reacţii, catalizate chiar de acidul clorhidric, polimerul are tendinţa de lipire, se închide la culoare şi prezintă proprietăţi mecanice inferioare.

Pentru stabilizarea policlorurii de vinil se încorporează în masa ei carbonat de sodiu, pirofosfat de sodiu, ricinoleat sau stearat de calciu sau de bariu, naftenat de stronţiu etc. în cantităţi de 0,5—6%.

Evitarea procesului de oxidare a polietenei, datorită luminii, se realizează prin încorporarea în masa ei a negrului de fum (1—2%), care absoarbe radiaţiile luminoase.

Solvenţii sînt folosiţi pentru a da produsului macromolecular o mobilitate temporară, care uşurează prelucrarea acestuia, în operaţiile de: filare, acoperire, formare de stratificate etc. Se utilizează un număr mare de solvenţi (selectivi), precum şi amestecuri de mai mulţi solvenţi.

Materialele de umplutură (ingredienţii) sînt în general substanţe ieftine, a căror prezenţă modifică doar proprietăţile mecanice (măresc rezistenţa şi duritatea). Frecvent se utilizează făina de lemn, grafitul, fibrele textile, fibrele de sticlă, negrul de fum, oxidul de zinc şi caolinul.

În afară de ingredienţii menţionaţi se mai folosesc şi ingredienţi cu acţiune specifică. Astfel, pentru a da polimerilor rezistenţă la atacul micro-

Scanned with OKEN Scanner

organismelor, se înglobează în amestecul supus prelucrării cantităţi mici de *fungicide*. Pentru ca la prelucrarea polimerilor prin comprimare, calandrare, extrudere, aceştia să nu adere la suprafeţele metalice cu care vin în contact, se folosesc *lubrifianţi* (acid stearic, stearaţi, grăsimi, ceruri naturale etc.).

3. PROCEDEE TEHNICE DE POLIMERIZARE

Proprietăţile polimerilor sintetici depind îndeosebi de puritatea monomerului şi de condiţiile în care are loc polimerizarea, mai ales de temperatură. Prezenţa impurităţilor, chiar în cantităţi mici, influenţează atît desfăşurarea procesului de polimerizare cît şi structura şi proprietăţile polimerului rezultat.

Alegerea unor metode de lucru care să permită dirijarea cît mai uşoară a procesului de polimerizare şi obţinerea de produse cu calităţi superioare a dus la următoarele procedee de polimerizare care se aplică industrial.

a. Polimerizarea în bloc sau în masă

După acest procedeu, în recipientul de polimerizare se introduce numai monomerul sau un amestec de monomer şi iniţiator. Principala dificultate a acestui procedeu constă în îndepărtarea căldurii de reacţie, deoarece pe măsură ce reacţia avansează, masa devine tot mai viscoasă, iar agitarea nu se mai poate realiza. Pentru evitarea supraîncălzirilor locale, care au ca efect obţinerea unor grade de polimerizare neuniforme în masa polimerului, se lucrează cu cantităţi reduse de monomer.

Procedeul prezintă avantajul obţinerii de polimeri de calitate superioară, fără bule de aer sau fisuri.

Prin acest procedeu se polimerizează etena, la presiune ridicată, stirenul şi metacrilatul de metil.

b. Polimerizarea în soluţie

Monomerul se diluează cu un solvent, cu care polimerul rezultat să nu formeze soluţii prea vîscoase. Căldura de reacţie se răspîndeşte în toată masa soluţiei, agitarea este realizată în condiţii bune, iar limita superioară a temperaturii de lucru este determinată de temperatura de fierbere a solventului.

Monomerului şi solventului li se adaugă de obicei un iniţiator solubil în monomer, iar uneori un regulator al gradului de polimerizare.

Scanned with OKEN Scanner

Natura solventului şi concentraţia monomerului la o anumită temperatură au o influenţă hotărîtoare asupra procesului de polimerizare. Astfel, solventul poate acţiona ca inhibitor, agent de întrerupere a lanţului sau ca agent de transfer de lanţ.

În funcţie de alegerea solventului, există practic două variante pentru polimerizarea în soluţie.

Într-o variantă se foloseşte un solvent, în care se dizolvă atît monomerul cît şi polimerul obţinut. Soluţia de polimer se poate folosi direct sub formă de lac; dacă este necesar, solventul şi monomerul nereacţionat sînt separaţi de polimer prin distilare sau prin precipitare cu lichide, în care polimerul nu se dizolvă.

În altă variantă se foloseşte un solvent în care este solubil numai monomerul; polimerul rezultat fiind insolubil, se depune sub forma unui precipitat şi se separă prin centrifugare sau filtrare. În această variantă se obţin polimeri cu mase moleculare mai mari decît în prima variantă.

Procedeul polimerizării în soluţie, fiind mai scump, se aplică mai rar decît celelalte procedee. El este folosit de obicei la obţinerea de lacuri, care conţin macromolecule cu mase moleculare mai reduse.

c. Polimerizarea în mediu apos

În aceste procedee, mediul de dispersie, apa, nu dizolvă nici monomerul şi nici polimerul.

Industrial, se aplică două procedee distincte: polimerizarea în emulsie şi polimerizarea în suspensie.

1) **Polimerizarea în emulsie** se realizează în prezenţa iniţiatorilor solubili în apă (persulfat de potasiu, apă oxigenată). Monomerii sînt aduşi sub formă de emulsie, folosind *emulgatori*. Rolul emulgatorilor este de a obţine o dispersie fină a monomerului în apă. Acesta trece în particule sferice de 1—10 μ, care în timpul polimerizării se reduc la 1/10 din diametrul iniţial, iar polimerul se obţine sub forma unei emulsii foarte stabile, numită *latex*. Ca emulgatori se folosesc săpunuri, alchil-aril-sulfonaţii de sodiu etc. Pentru a împiedica spargerea emulsiei, se folosesc aşa-numiţii coloizi de protecţie, ca: amidonul, gelatina şi alcoolul polivinilic, care sînt substanţe macromoleculare solubile în apă.

2) **Polimerizarea în suspensie** se realizează folosind iniţiatori solubili în monomer (peroxid de benzoil etc.). Polimerul obţinut se prezintă sub formă de particule numite perle, care se pot separa uşor de mediul de dispersie prin decantare.

Polimerii în suspensie se obţin în absenţa emulgatorului. Pentru evitarea aglomerării particulelor de polimeri se foloseşte un stabilizator de

Scanned with OKEN Scanner

suspensie (gelatină, alcool polivinilic, talc, bentonită etc.), care este îndepărtat din polimer prin spălare.

Folosind acest procedeu se realizează viteze de polimerizare şi mase moleculare mari.

B. MASE PLASTICE

1. MASE PLASTICE DIN POLIMERI NATURALI

a. Mase plastice celulozice

Celuloza se găseşte în produsele vegetale (în proporţie de 40—50%), de cele mai multe ori sub formă de fibre. Ea este amestecată intim cu cantităţi variabile de materii străine (lignină, hemiceluloză, grăsimi, alte polizaharide, răşini şi substanţe minerale) numite incrustanţi.

Fabricarea celulozei constă, principial, în trecerea în soluţie a principalilor incrustanţi, lignina şi hemiceluloza, îndepărtarea lor şi punerea în libertate a materialului fibros insolubil, celuloza. Lignina se dizolvă în soluţii apoase de NaOH, H_2SO_3 şi sulfiţi. Hemiceluloza este solubilă în leşii alcaline şi este uşor hidrolizabilă în hexoze şi pentoze, sub acţiunea acizilor diluaţi.

Dintre procedeele industriale de fabricare a celulozei la noi în ţară se aplică procedeul acid cu bisulfit de calciu, procedeul alcalin cu sulfat de sodiu şi, pe scară redusă, procedeul cu sulfit neutru de sodiu.

Procedeul cu bisulfit de calciu se bazează pe proprietatea bioxidului de sulf de a forma cu lignina acizi ligno-sulfonici, solubili, ce se separă de celuloză prin spălare. Materia primă în acest procedeu este lemnul de răşinoase cu un conţinut redus de răşină, în special molidul. Acesta este supus unor operaţii mecanice (fig. 223) comune tuturor procedeelor de fabricare, ca: transportul şi depozitarea în interiorul fabricii, cojirea, mărunţirea şi sortarea lui. Aşchiile sortate sînt tratate cu leşie bisulfitică, în fierbătoare la 130—145°C şi 5—6 at. Fibrele de celuloză rezultate sînt spălate cu apă, apoi trecute într-un destrămător, de unde ajung sub formă de suspensie în apă pe site pentru separarea nodurilor de lemn neatacate. Suspensia este îngroşată, albită cu oxidanţi şi uscată.

Procedeul sulfat constă în dezincrustarea lemnului cu leşii albe de NaOH şi Na_2S. Denumirea lui provine de la Na_2SO_4, care este folosit pentru completarea pierderilor de alcalii şi care la regenerarea leşiilor (prin calcinare, în urma evaporării lor) este redus de carbon la Na_2S. Prin acest procedeu se poate prelucra lemnul de răşinoase cu conţinut mare de răşină, cum este pinul, şi masele fibroase vegetale cu caracteristici mai slabe, cum sînt paiele şi stuful.

Procedeul cu sulfit neutru de sodiu este folosit la fabricarea semicelulozei (pasta papetară semichimică) din paie de grîu.

Scanned with OKEN Scanner

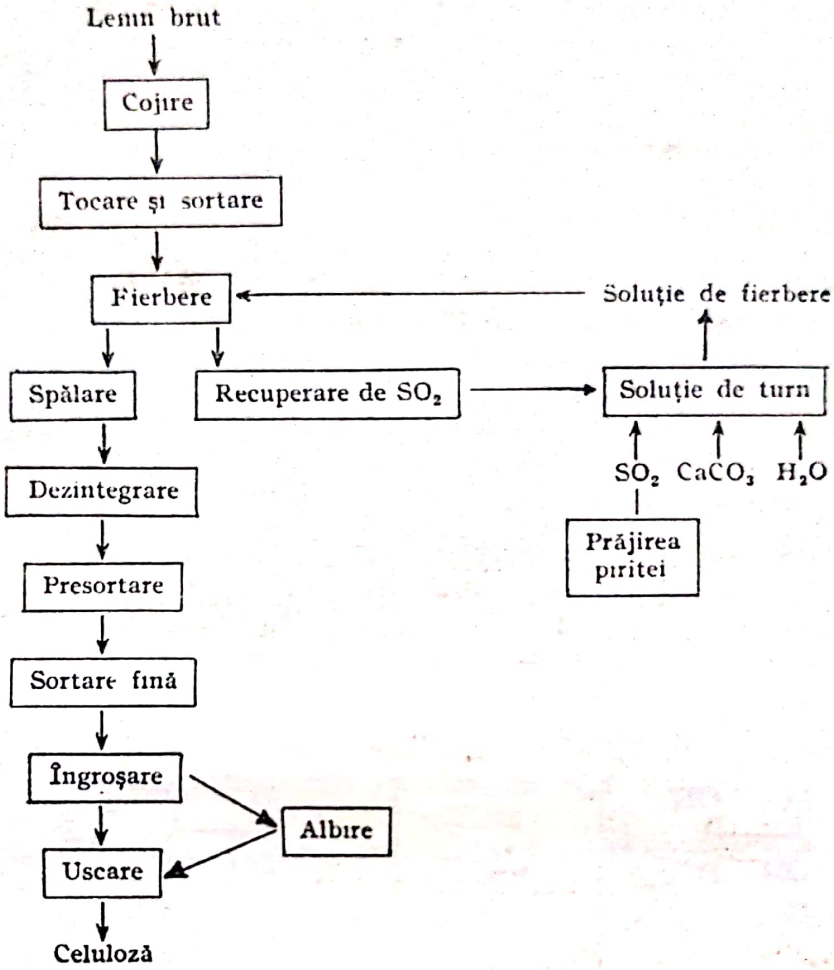
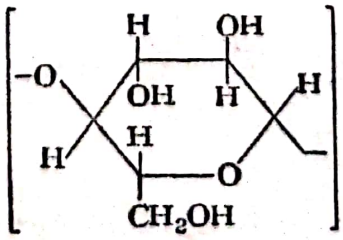


Fig. 223. Schema bloc a procesului tehnologic de fabricare a celulozei prin procedeul cu bisulfit de calciu.

Celuloza se utilizează ca materie primă la fabricarea hîrtiei, a unor mase plastice și a fibrelor artificiale.

Faptul că este infuzibilă și insolubilă arată că celuloza este o substanță macromoleculară. Ea corespunde formulei brute $(C_6H_{10}O_5)_n$. Din cercetările efectuate s-a constatat că macromoleculele de celuloză sînt filiforme (liniare), constituite din resturi glucozidice, legate între ele prin punți de oxigen:

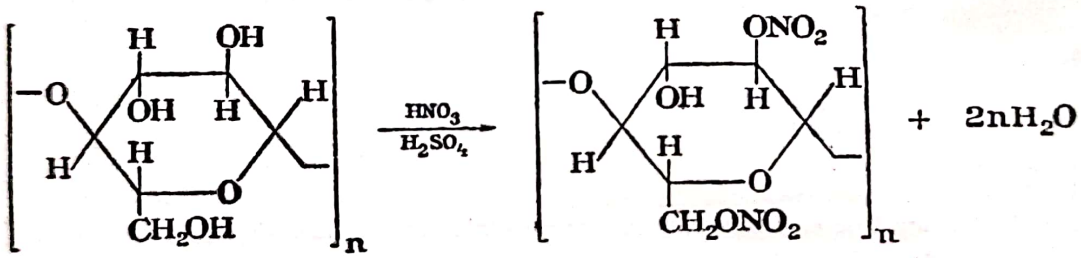


Celuloza este un produs macromolecular care nu poate fi folosit direct, ci numai după anumite transformări chimice. În acest proces, care constă în reacţia grupelor hidroxil ale celulozei cu diferiţi reactanţi, se produce şi o depolimerizare a macromoleculelor de celuloză, numită „degradare", avînd ca efect: mărirea reactivităţii chimice; solubilitatea mai mare în diferiţi solvenţi; micşorarea rezistenţei la tracţiune.

După tratamentul chimic aplicat materialului celulozic brut se obţin fie materiale de celuloză numite „sintetice", printr-o modificare chimică definitivă, fie materiale în care celuloza este „renerată", procesul chimic fiind necesar numai pentru a aduce celuloza în soluţie, din care ea se precipită.

1) **Produşi de transformare chimică a celulozei.** În această categorie intră esterii de celuloză ca: acetat-, propionat-, nitrat de celuloză şi eterii de celuloză ca metil-, etil-, benzil-celuloza. În schema din figura 224 sînt date succint liniile de prelucrare a celulozei.

Nitroceluloza se obţine prin nitrarea celulozei cu un amestec de acid azotic şi acid sulfuric (amestec nitrant). Proporţia de grupe hidroxil (din celuloză) care reacţionează depinde de concentraţia şi de raportul dintre cei doi acizi, de temperatură, presiune şi timpul de reacţie. Operaţia se conduce astfel ca produsul final să aibă un conţinut de azot (corespunzător destinaţiei) de 12,5—13,5%, cînd este destinat fabricării pulberii fără fum, de 10,5—11,5%, cînd este utilizat ca masă plastică, sau de 11,5—12%, cînd se utilizează la obţinerea lacurilor.



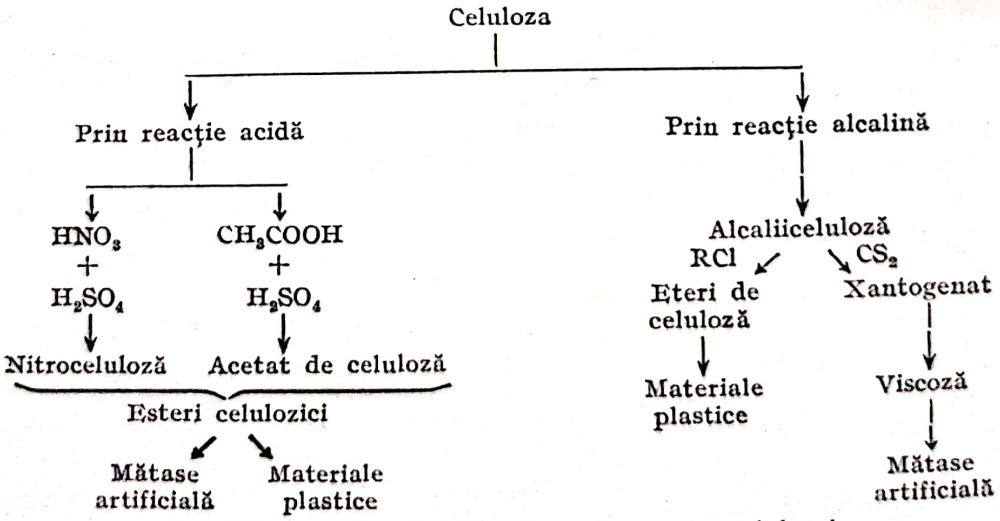


Fig. 224. Principalele linii de prelucrare a celulozei.

Deoarece reacţia de nitrare are loc cu eliminarea de apă, se utilizează acid sulfuric ca deshidratant.

Nitroceluloza este stabilă la acţiunea apei şi a acizilor diluaţi, nu mucegăieşte, dar este atacată de acizi concentraţi.

La noi în ţară se fabrică nitroceluloză la Combinatele chimice Făgăraş şi Victoria.

Celuloidul se obţine prin malaxarea la 50°C a nitratului de celuloză uscat cu alcool pînă la umflare; se adaugă apoi o soluţie alcoolică de camfor, care are rolul de plastifiant, cantităţi mici de stabilizator şi eventual coloranţi.

Din produsul malaxat se îndepărtează alcoolul sub vid şi prin laminare se obţin plăci. Prin presarea plăcilor se pot obţine blocuri.

Celuloidul (constituit din 75% nitroceluloză şi 25% camfor) este un material termoplastic ce se poate prelucra uşor, obţinîndu-se obiecte tehnice sau de larg consum transparente, translucide sau opace.

Fiind foarte inflamabil, în timpul fabricării sau prelucrării lui se iau măsuri deosebite de securitate.

Celuloidul se fabrică la Combinatul chimic Făgăraş.

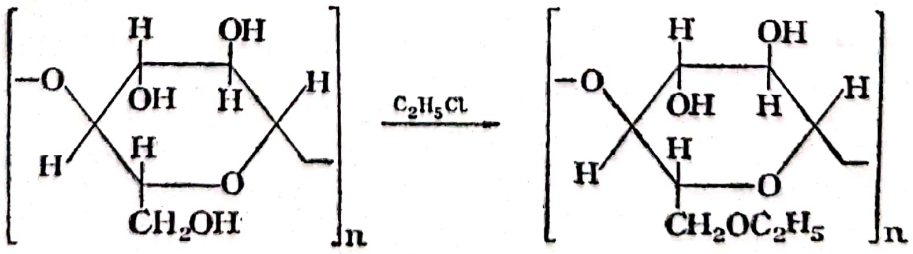
Lacurile nitrocelulozice (denumite comercial *DUCO*) se obţin prin dizolvarea nitrocelulozei în acetonă, alcool sau esteri şi adăugarea de diluanţi şi plastifianţi.

Din soluţiile de nitroceluloză şi camfor s-au fabricat şi filme cinematografice, care datorită inflamabilităţii lor au fost înlocuite cu filme din acetat de celuloză.

Acetatul de celuloză se fabrică prin tratarea celulozei cu un amestec de acid acetic şi anhidridă acetică în prezenţă de catalizatori ($ZnCl_2$, H_2SO_4 sau H_3PO_4). Reacţia este astfel condusă, ca să se obţină mai mult triacetat sau mai mult diacetat, după cum produsele de reacţie se utilizează ca materiale plastice, lacuri sau fibre. În funcţie de aceste utilizări se adaugă plastifianţi, coloranţi şi alţi agenţi susceptibili de a modifica proprietăţile acetatului de celuloză.

Acetatul de celuloză este utilizat în industria lacurilor la fabricarea geamurilor de siguranţă, a lentilelor pentru ochelari de protecţie, firelor şi fibrelor artificiale.

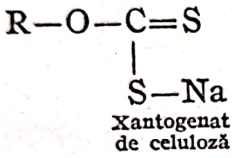
Etil-celuloza este un eter al celulozei, care se obţine prin tratarea celulozei sodate cu un mic exces de sulfat sau clorură de etil. Are o bună stabilitate faţă de apă, alcool, agenţi atmosferici, lumină şi căldură.



Etil-celuloza se utilizează la fabricarea lacurilor, a pielii sintetice, a adezivilor, ca izolant electric etc.

2) **Produşi în care celuloza este regenerată.** Produsele de celuloză regenerată se obţin prin trecerea celulozei într-un compus intermediar solubil, uşor de filat; acesta, după filare, se transformă din nou în celuloză, astfel încît produsele au drept constituent tot celuloza, dar cu o bună orientare structurală, din care se pot obţine fibre textile de bună calitate. Pe scară mare se obţin fibrele viscoza şi fibrele cupro-amoniacale.

Viscoza (celofanul). În procesul tehnologic de fabricare a „fibrelor viscoza", celuloza pentru a fi trecută în formă solubilă, este transformată în xantogenat în felul următor: celuloza sodată se amestecă cu sulfură de carbon şi se lasă 3—4 zile în recipiente închise, la temperatura de circa 20°C. Soluţia rezultată se filtrează şi se utilizează la prepararea fibrelor sau a foilor (celofan).



Xantogenat de celuloză

R = radical de celuloză

Regenerarea celulozei (din fire sau foi) se face într-o baie acidă (H_2SO_4), în care se descompune xantogenatul.

Celofanul se obţine din foi plastifiate cu glicerină sau cu alt plastifiant. Fără plastifiant foile sînt tari şi sfărîmicioase.

În ţara noastră se obţin fibre viscoza la Lupeni, Bucureşti (Viscofil) şi Brăila.

Cantităţi mari de fibre viscoza sînt folosite la fabricarea cordului pentru anvelope (la Bucureşti şi Brăila).

2. MASE PLASTICE DE SINTEZĂ

a. Polimeri etenici

În această categorie intră polimerii obţinuţi din monomeri cu o singură dublă legătură. Clasificarea lor se face după natura substituentului care determină proprietăţile polimerului respectiv. Astfel se cunosc:

— *polimeri etenici hidrocarburi* (polietenă, polipropenă, polistiren);
— *polimeri etenici halogenaţi* (policlorură de vinil, politetrafluoretenă);
— polimeri etenici care conţin oxigen şi azot (poliacetat de vinil, alcool polivinilic, polimetacrilat de metil etc.).

1) **Polietena,** numită în tehnică politenă sau polietilenă, se obţine prin polimerizarea etenei.

Industrial, în funcţie de presiune, se aplică astăzi trei procedee de polimerizare:

— procedeul de presiune înaltă;
— procedeul de presiune scăzută;
— procedeul de presiune medie.

Schematic, polimerizarea etenei după cele trei procedee poate fi redată astfel:

$$n CH_2 = CH_2 \rightarrow \begin{cases} \xrightarrow[\text{iniţiatori, } O_2\text{, peroxizi}]{180-260^\circ C;\ 1\,500-2\,000 \text{ at.}} (-CH_2-CH_2-)_n \quad M = 30\,000-50\,000 \\ \xrightarrow[Al(C_2H_5)_3 \cdot TiCl_4]{80^\circ C;\ 1-30 \text{ at.}} (-CH_2-CH_2-)_n \quad M = 10\,000-3\,000\,000 \\ \xrightarrow[\text{oxizi de Cr, Al, Zr}]{95-160^\circ C;\ 30-100 \text{ at.}} (-CH_2-CH_2-)_n \quad M = 40\,000-60\,000 \end{cases}$$

Polimerizarea etenei la presiune ridicată, realizată pentru prima oară în 1938, este o polimerizare în masă. Procedeul necesită materie primă pură (minim 98%).

O instalaţie de polimerizare a etenei la presiune înaltă cuprinde (fig. 225) un compresor în mai multe trepte *1*, în care intră etena (de puritate 99,8% la Brazi), etena de recirculaţie şi iniţiatorii (peroxizi metalici sau peroxid de lauroil). Materia primă este comprimată la 1 500—2 000 at şi după răcire intră în reactorul *2* (de formă cilindrică, cu un diametru interior de 300 mm), în care la temperatura de 240—260°C are loc polimerizarea etenei cu o conversie de 15%. Datorită recirculării etenei, randamentul în politenă este 93—98%. Din reactor amestecul de reacţie trece în separatorul *3*, în care etena nereacţionată se destinde printr-un reductor de presiune şi este recirculată. Politena este trecută în extruderul *4* la răcire şi granulare.

În ţara noastră se obţine polietenă după procedeul de înaltă presiune la Combinatele petrochimice Ploieşti şi Piteşti.

În procedeul de presiune scăzută (procedeul Ziegler), pus la punct cu 15 ani în urmă, se foloseşte drept catalizator o combinaţie care rezultă din reacţia $Al(C_2H_5)_3$ şi $TiCl_4$, şi care coboară presiunea necesară de reacţie de la 2 000 at la presiune atmosferică.

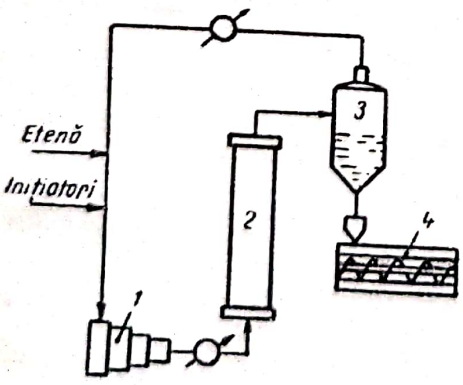


Fig. 225. Polimerizarea etenei la presiune înaltă.

După procedeul de presiune medie, etena este polimerizată în prezenţa unui solvent (toluen, xileni) în care se suspendă un catalizator solid (oxid de Cr, V, Mo depus pe $Al_2O_3-SiO_2$). Solventul are rolul de a dizolva cît mai bine etena şi a prelua căldura de reacţie.

Indiferent de procedeul prin care se obţine, politena este un material solid, alb, opalescent, care posedă bune proprietăţi

electroizolante (constanta dielectrică = 2,2 — 2,4). Produsele rezultate la presiune scăzută şi medie au proprietăţi electroizolante ceva mai slabe (decît cele obţinute la presiune înaltă), din cauza urmelor de catalizator pe care le mai conţin.

Politena de presiune înaltă are o structură ramificată, în timp ce politena de presiune joasă şi medie are o structură liniară.

Toate tipurile de politenă sînt insolubile în solvenţi organici pînă la 60—70°C, dar peste aceste temperaturi politena începe să se dizolve în hidrocarburi şi derivaţi cloruraţi.

Politena are o rezistenţă chimică foarte bună. Se utilizează la izolarea conductorilor şi cablurilor electrice. Se prelucrează uşor în tuburi, obiecte de uz casnic, ambalaje, folii folosite la ambalaje şi în agricultură (sere). Este aplicată prin pulverizare în stare topită pe suprafeţe metalice, pentru a le proteja împotriva coroziunii.

2) **Polipropena** se poate obţine prin polimerizarea propenei în prezenţă de catalizatori organo-aluminici, la presiune scăzută.

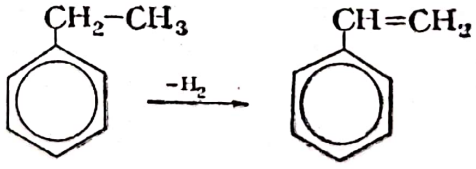
$$n CH_2=CH-CH_3 \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$$

Polipropena are mase moleculare cuprinse între 20 000 şi 180 000 şi un înalt grad de cristalinitate.

Utilizările polipropenei sînt asemănătoare cu cele ale polietenei, cu deosebire că din polipropenă se pot obţine şi fibre.

3) **Polistirenul** a fost primul polimer etenic obţinut la scară industrială (1920) şi astăzi reprezintă alături de politenă şi policlorură de vinil unul din principalele produse macromoleculare de polimerizare.

Monomerul, stirenul se obţine prin dehidrogenarea etilbenzenului, care se realizează în condiţii similare cu acelea ale izopropil-benzenului (pag. 360). Reacţia are loc în fază de vapori, la 565—610°C şi 0,2—0,3 at., folosind un catalizator în pat fix, constituit din oxizi de crom şi fier, şi abur ca diluant, pentru a evita descompunerea etil-benzenului (1 kg etil-benzen la 2,6 kg vapori de apă).



Conversia este de 40%, iar randamentul final, în urma recirculării etilbenzenului nereacţionat, este de 90%. Pe lîngă reacţia principală au loc şi reacţii secundare, în urma cărora se produce şi benzen şi toluen.

În figura 226 este reprezentată schematic o instalaţie pentru dehidrogenarea etil-benzenului. În reactorul *1*, încărcat cu catalizator, se intro-

Scanned with OKEN Scanner

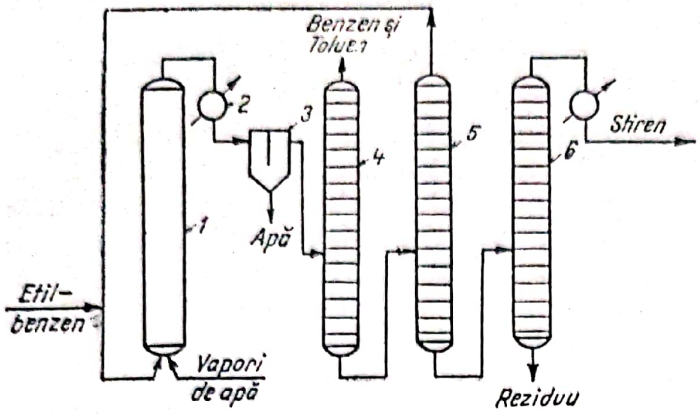


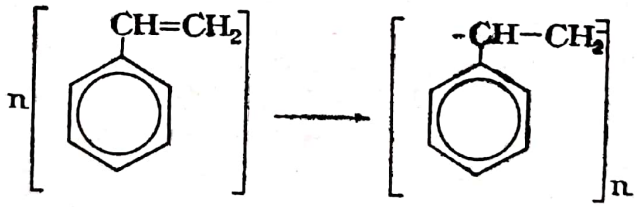
Fig. 226. Instalație pentru dehidrogenarea etil-benzenului.

duc vaporii de etil-benzen, proaspăt și recirculat, și vaporii de apă. Produsele de reacție sînt condensate în condensatorul *2* și apoi trec în separatorul *3*, în care se separă apa. Urmează rectificarea stirenului în coloanele *4*, *5* și *6*.

Procesul tehnologic de dehidrogenare a etil-benzenului este mai dificil decît al izopropil-benzenului, deoarece stirenul polimerizează mai ușor decît α-metil-stirenul. Pentru evitarea polimerizării se adaugă ca inhibitori, în timpul rectificării și la sfîrșitul ei, sulf (1%) sau hidrochinonă (0,1%).

Etil-benzenul provine de la instalațiile de reformare catalitică și de la instalația de izopropil-benzen (ca produs secundar). În alte țări se obține etil-benzen și prin alchilarea benzenului cu etenă, dar la un preț de cost mai ridicat.

Stirenul polimerizează ușor prin simplă încălzire, expunere la lumină și în prezență de peroxizi sau alți inițiatori. Polimerizarea stirenului poate avea loc „spontan", cu mare degajare de căldură, putînd da naștere la explozii violente.



Polimerizarea stirenului se poate efectua prin toate cele trei procedee: în bloc, în soluție și în mediu apos. Cele mai răspîndite sînt procedeele continue de polimerizare în bloc și în suspensie. Polimerizarea în bloc conduce la produse mai pure. Prin polimerizarea în suspensie și în emulsie se obțin produse cu masă moleculară mai mare (100 000—200 000). Polimerii obținuți prin polimerizarea în suspensie au proprietăți electroizolante mai bune decît cei ce rezultă la polimerizarea în emulsie.

Polimerizarea în bloc a stirenului se efectuează industrial în proces continuu.

Polimerizarea în suspensie se folosește la Combinatul de cauciuc și produse petrochimice Gheorghe Gheorghiu-Dej. Reacția are loc în vase de oțel aliat (V_2A). Se folosește apă demineralizată. Ca inițiator este utilizat pero-

xidul de benzoil. Rezultă polistiren sub formă de perle, cu mase variabile, în funcţie de condiţiile de lucru.

La combinatul de cauciuc şi produse petrochimice Gheorghe Gheorghiu-Dej se obţin trei sorturi de polistiren:

Polistiren de uz general (Standard), obţinut numai din stiren. Este prelucrat mai ales prin injecţie (pag. 382). Are proprietăţi bune dielectrice, este incolor, perfect transparent şi poate fi colorat. Este solubil în hidrocarburi aromatice. Aceste proprietăţi fac posibilă o largă utilizare a polistirenului de uz general. Astfel se obţin ambalaje (flacoane, cutii, capace filetate pentru sticle), role pentru benzi de magnetofon, perii, stilouri, creioane cu pastă, piese de radio şi televizor etc.

Polistiren rezistent la şoc, obţinut prin copolimerizarea stirenului cu butadiena; se prelucrează prin injecţie şi extrudere. Avînd proprietăţi fizico-mecanice superioare, este folosit la producerea unui sortiment larg de articole tehnice supuse la şoc.

Polistiren expandat, obţinut prin tratarea perlelor de polistiren de uz general, cu *n*-butan sub presiune. Perlele îmbibate cu *n*-butan sînt supuse unui prim tratament termic, cînd are loc o preexpandare (creşterea diametrului perlelor). Polistirenul preexpandat este supus expandării finale prin încălzire în maşini, care îl transformă în blocuri celulare. Produsul are o greutate specifică foarte mică, 0,075 (mai mică decît a plutei).

Polistirenul expandat se livrează în două sortimente: *standard* şi *ingifugat*. Polistirenul ignifugat conţine tridibrompropilfosfat, care-i dă proprietăţi ignifuge.

Polistirenul expandat se foloseşte ca izolator termic, la fabricarea agregatelor frigorifice, în construcţii de locuinţe ca izolator termic şi fonic, la ambalaje etc.

4) **Policlorura de vinil** ocupă între materialele plastice sintetice primul loc, atît pe plan mondial cît şi în ţara noastră. Deşi este cunoscut încă din 1835, pe cale industrială a început să se fabrice abia în 1930.

Monomerul, clorura de vinil, se obţine (v. pag. 320) prin adiţia acidului clorhidric la acetilenă la 120—170°C, în prezenţa catalizatorului clorură mercurică pe suport de cărbune activ.

$$CH{\equiv}CH + HCl \rightarrow CH_2{=}CHCl\,; \qquad \triangle H = -22{,}81 \text{ kcal.}$$

Schema de principiu a unei instalaţii de clorură de vinil este reprezentată în figura 227. Acetilena obţinută din carbid sau din metan este uscată prin trecerea printr-un răcitor tubular cu saramură *1* şi printr-un turn de uscare cu NaOH solid *2*. Acidul clorhidric provenit de la o sobă de sinteză este şi el uscat prin barbotare în acid sulfuric în vasul *4*. Cele două materii prime trec apoi într-un vas de amestecare *3* şi de aici în reactorul tubular *5*, construit ca un schimbător de căldură (printre ţevi circulă apă sub presiune sau ulei pentru preluarea căldurii de reacţie, iar prin ţevile încărcate cu catalizator circulă reactanţii). Se lucrează cu un exces de acid

Scanned with OKEN Scanner

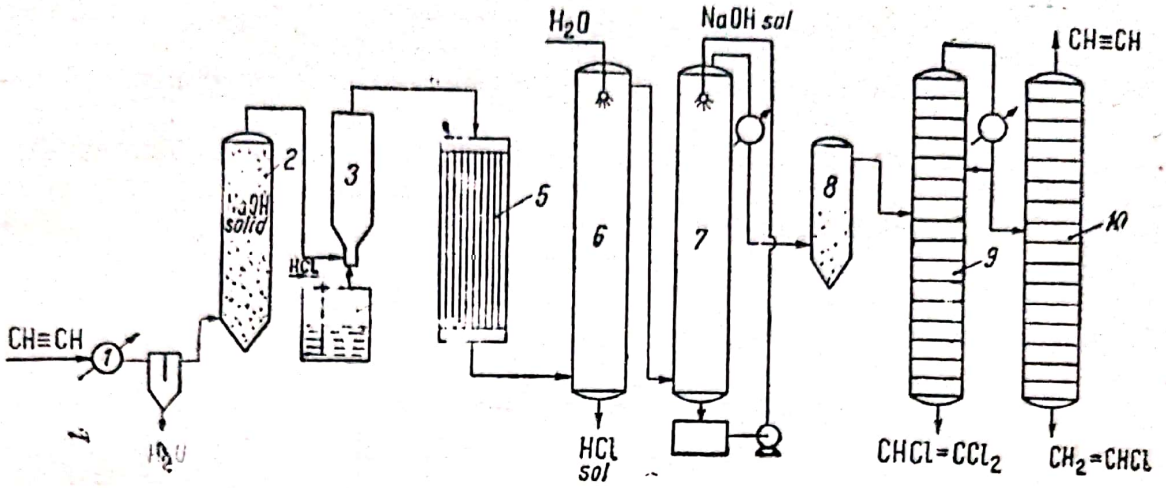


Fig. 227. Fabricarea clorurii de vinil.

clorhidric de 10%, pentru ca toată acetilena să intre în reacţie. Conţinutul de acetilenă în gazele ce ies din reactor este de maximum 1%. Produsele de reacţie (în stare gazoasă) trec prin turnul de spălare cu apă *6* în turnul de spălare cu soluţie de NaOH *7* pentru reţinerea HCl. După răcire cu saramură trec în turnul de uscare *8* cu NaOH solid, apoi pentru rectificare în coloanele *9* şi *10*, în care se îndepărtează triclor-etena ca produs secundar, acetilena nereactionată şi clorura de vinil de 98,5—99,5%. Randamentul procesului, faţă de acetilenă, este de 97—98%.

La Combinatul petrochimic — Rîmnicu Vîlcea — se folosesc ca materii prime etilena — mai ieftină decît acetilena — clorul şi aerul. Instalaţia are două unităţi, de clorurare şi oxiclorurare, pentru obţinerea dicloretanului — produs intermediar (v. anexa 4).

În unitatea de clorurare, clorul şi etilena reacţionează la 3,5 at, în fază lichidă, în prezenţă de $FeCl_3$, catalizator, în suspensie.

$$CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl-CH_2Cl \qquad \Delta H = -48 \text{ kcal/mol.}$$

În unitatea de oxiclorurare etilena, aerul şi acidul clorhidric, produs secundar la cracarea dicloretanului, reacţionează în prezenţă de SiC, Al_2O_3 şi $CuCl_2$, catalizatori, la 350°, cu formare de dicloretan după reacţia exotermă:

$$CH_2=CH_2 + 2HCl + 1/2O_2 \rightarrow CH_2Cl-CH_2Cl + H_2O$$

Dicloretanul este separat din gazele eşapate prin condensare şi împreună cu cel de la unitatea de oxiclorurare şi cu dicloretanul recirculat de la instalaţia de cracare, se purifică prin îndepărtarea unor cantităţi mici de fracţii mai uşoare şi mai grele.

Clorura de vinil se obţine prin dehidroclorurarea pirolitică a 1,2-dicloretanului la 475—480°.

$$CH_2Cl-CH_2Cl \rightarrow H_2C=CHCl + HCl \qquad \Delta H = +16{,}2 \text{ kcal/mol}$$

Scanned with OKEN Scanner

După răcire, produsele sînt separate în HCl, care se recirculă la unitatea de oxiclorurare şi clorură de vinil de mare puritate.
Dicloretanul nereacţionat este recirculat la instalaţia de purificare a dicloretanului.

Deoarece clorura de vinil fierbe la —13,9°C se depozitează în rezervoare răcite sau sub presiune de 6 at. Pentru a împiedica polimerizarea ei se adaugă ca inhibitor hidrochinona.

Dintre procedeele de polimerizare a clorurii de vinil cele mai răspîndite, care se aplică şi în ţara noastră, sînt polimerizarea în emulsie şi polimerizarea în suspensie.

$$n CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}- \right]_n$$

Polimerizarea în suspensie se realizează în proces discontinuu în autoclave (fig. 73), sub continuă agitare, la 54—62°C, folosind ca iniţiator peroxidul de lauroil. Durata procesului este de 18 ore. După terminarea procesului de polimerizare, clorura de vinil este scoasă cu ajutorul vacuumului. Amestecul de reacţie este trecut într-o centrifugă pentru eliminarea apei şi apoi uscat în uscătoare continui în pat fluidizat, cu ajutorul aerului încălzit la 140—150°C. Deoarece oxigenul este un inhibitor al reacţiei de polimerizare, în autoclave se menţine o atmosferă de azot.

Polimerii obţinuţi în suspensie, datorită conţinutului redus de substanţe străine, au o transparenţă remarcabilă, o stabilitate bună şi o puritate mare.

Randamentul polimerizării depăşeşte în general 95%.

Polimerizarea în emulsie prezintă avantajul unui proces continuu de la prepararea monomerului pînă la ambalarea polimerului solid. În figura 228 este reprezentată schema de principiu a unei instalaţii de polimerizare a emulsiei. Soluţia de emulgator (alcooli graşi sulfataţi sau hidrocarburi parafinice superioare clorosulfonate denumite mersoli), iniţiatorul de polimerizare şi apa se introduc prin amestecătorul *1* în autoclava *2*, prevăzută cu agitator şi manta de încălzire-răcire. Se adaugă apoi clorură de vinil lichidă şi se încălzeşte la 50—55°C. Cînd temperatura se ridică mai mult, înseamnă că se produce polimerizarea; autoclava se răceşte, se începe introducerea continuă a componenţilor şi se reglează debitul de trecere a emulsiei în rezervorul *3*, de construcţie similară cu autoclava. În acest vas se desăvîrşeşte reacţia, el servind şi ca tampon între reactor şi instalaţia de uscare. Latexul rezultat este trecut, cu ajutorul unei pompe, în atomizorul *4*, în care este pulverizat cu ajutorul aerului comprimat. Aerul încălzit este obţinut în autoterma *5*, din care este refulat cu un ventilator în uscătorul atomizor *4*. Pulberea de policlorură de vinil formată este antrenată de aerul cald la ciclonul *6* şi filtrul cu saci *7*, în care se separă; aerul ce trece prin pereţii sacilor este evacuat.

Policlorura de vinil, sub formă de pulbere sau granule, are culoarea albă, şi temperatura de înmuiere de 80°C; prezintă proprietăţi hidrofobe,

Scanned with OKEN Scanner

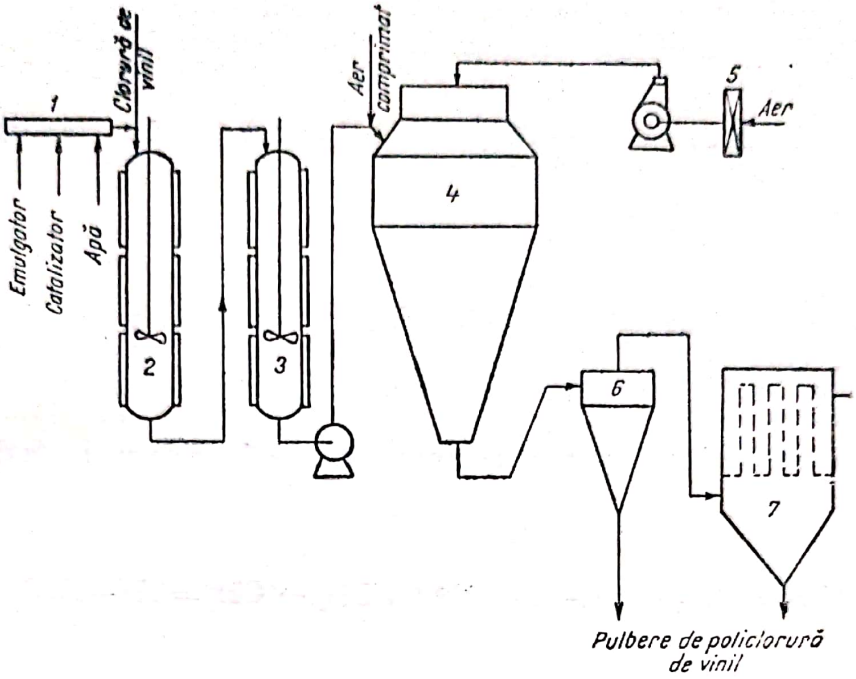


Fig. 228. Instalație pentru fabricarea policlorurii de vinil în emulsie.

electroizolante și este rezistentă la acțiunea acizilor și a soluțiilor diluate de baze.

Policlorura de vinil se prelucrează relativ ușor, fie plastifiată (numită comercial vinilin), fie neplastifiată (numită comercial vinidur). Produsele prelucrate cu plastifianți sînt moi și imită pielea. Ca plastifianți se folosesc trifenil- și tricrezil-fosfatul și dietil- și dibutil-ftalatul.

Din policlorura de vinil plastifiată se obțin materiale electroizolante, piele artificială, covoare, pardoseli, haine de ploaie, pungi, butelii, plase etc.

Din policlorură de vinil neplastifiată se obțin conducte și piese de legătură pentru instalațiile de apă rece din clădiri, pentru transportul unor agenți chimici în industrie, tuburi și fitinguri izolante înlocuitoare de tub Bergman, piese pentru industria constructoare de mașini etc.

Fabricarea policlorurii de vinil a început în țara noastră într-o instalație de cîteva zeci de tone la ICECHIM-Dudești. În prezent se fabrică policlorură de vinil la Combinatul chimic Tîrnăveni (500 t/an), la Uzinele chimice Turda (5 500 t/an), la Combinatul chimic Borzești (36 000 t/an) și la Combinatul chimic Rîmnicul-Vîlcea. O parte din producție este destinată exportului.

La Combinatul chimic Borzești se produce și o policlorură de vinil clorurată suplimentar (1 000 t/an), denumită rășină perclor-vinilică, care, spre deosebire de policlorura de vinil, este solubilă în solvenți organici și poate fi filată în soluție. Clorurarea se realizează prin acțiunea clorului asupra suspensiilor de policlorură de vinil în dizolvanți cloruraţi, ca $CHCl_3$ și CCl_4.

5) **Poliacetatul de vinil.** Monomerul acetatul de vinil (lichid, incolor, cu $T_f = 72{,}5\,°C$) se obține prin adiția acidului acetic la acetilenă, în prezență de acetat de zinc depus pe cărbune activ și la 170—230 °C.

$$CH{\equiv}CH + CH_3{-}COOH \rightarrow CH_2{=}CH{-}O{-}C(=O){-}CH_3 \; ; \qquad \Delta H = -22{,}18 \text{ kcal}$$

Produsul de reacție este supus distilării în coloane de rectificare, când se obține acetat de vinil de puritate 99,9%. Pentru împiedicarea polimerizării monomerului în timpul distilării se adaugă inhibitori (fenoli, chinone).

Un procedeu mai nou și mai ieftin pleacă de la etilenă în fază gazoasă.

$$CH_2{=}CH_2 + CH_3{-}C(=O){-}OH + 1/2O_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}O{-}C(=O){-}CH_3 + H_2O$$

Reacția are loc la 5—10 at și 160° în prezență de paladiu sau amestecuri de metale nobile.

Polimerizarea acetatului de vinil se poate realiza în emulsie, în soluție sau în masă:

$$n\ CH_2{=}CH{-}O{-}C(=O){-}CH_3 \rightarrow \left[-CH_2{-}CH(O{-}C(=O){-}CH_3){-} \right]_n$$

Cantități mari de polimer se obțin prin polimerizarea în emulsie, la 60—75 °C. În acest caz se folosesc inițiatori solubili în apă, cum este persulfatul de potasiu și un emulgator, ca alcoolul polivinilic sau oleatul de potasiu (10% față de monomer). Se obțin emulsii stabile, denumite latex, cu un conținut de 40—50% polimer solid, care se folosesc adesea ca atare. Polimerul solid, cu o masă moleculară de 500 000, se poate separa din emulsie prin coagulare.

Prin polimerizarea în soluție la 80 °C se obțin polimeri cu mase moleculare cuprinse între 14 000 și 35 000, care se pot utiliza la fabricarea alcoolului polivinilic sau ca adezivi la fabricarea înlocuitorilor de piele. Ca solvenți se folosesc benzenul, alcoolul absolut, acetona sau toluenul, iar ca inițiator peroxidul de benzoil.

Poliacetatul de vinil este un polimer incolor, transparent, care se îmbibă puțin cu apă și este atacat de acizii sau bazele tari.

Avînd o temperatură de înmuiere scăzută, polimerul nu se folosește ca masă plastică, ci la obținerea de lacuri și vopsele, adezivi, la apretarea țesăturilor și la tratarea hîrtiei.

Cantități mari de poliacetat de vinil se folosesc sub formă de emulsii colorate, în construcții, la zugrăveli purtînd în țara noastră numele de Vinarom.

Poliacetatul de vinil se fabrică într-o instalație (de 1 600 t/an) la Uzinele chimice Rîșnov și în alta (de 20 000 t/an) la Combinatul chimic Craiova. Se preconizează utilizarea acetatului de vinil la obținerea de copolimeri (de exemplu, cu clorura de vinil).

6) **Polimetacrilatul de metil.** Metacrilatul de metil (lichid incolor, cu miros aromat, cu $T_f = 100{,}3\,°C$) se obține din aceton-cianhidrină care la rîndul ei rezultă din reacția acetonei cu acidul cianhidric:

$$CH_3-CO-CH_3+HCN \rightleftarrows CH_3-\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH \qquad \Delta H = -8{,}5\ \text{kcal}$$

Reacția este catalizată de NaOH, K_2CO_3, KCN și se conduce la 5—40 °C, cu un mic exces de acetonă. Conversia nu este totală, deoarece se stabilește un echilibru ce depinde de temperatură (conversia la 20 °C este de 88%, iar la —20 °C este de 94%).

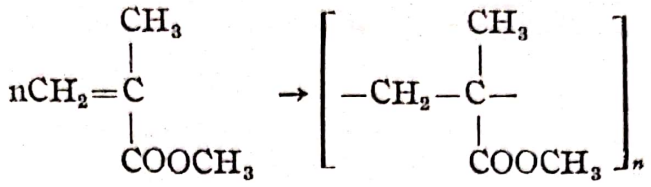
Prin deshidratarea, hidroliza și esterificarea simultană cu alcool metilic în prezența acidului sulfuric la 75—100 °C, acetoncianhidrina se transformă în metacrilat de metil (cu formarea intermediară a amidei acidului metacrilic).

$$CH_3-\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} + H_2O \rightarrow CH_2=\underset{\displaystyle CONH_2}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}$$

$$CH_2=\underset{\displaystyle CONH_2}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} + CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_2=\underset{\displaystyle COOCH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}} + NH_4HSO_4$$

Procesul tehnologic decurge astfel: la acetoncianhidrina încălzită la 75 °C se adaugă sub agitare acid sulfuric și apoi alcool metilic și o mică cantitate de hidrochinonă (ca inhibitor de polimerizare); se ridică temperatura la 80—100 °C. Produselor de reacție li se adaugă un deshidratant (de exemplu, sulfat de sodiu anhidru) și apoi se distilă. Randamentul în metacrilat de metil față de acetoncianhidrină este de 80—82%.

Polimetacrilatul de metil se obţine industrial cel mai frecvent prin polimerizare în bloc.



În acest scop monomerul, în prezenţă de cantităţi mici de iniţiator (peroxid de benzoil 0,02%), se polimerizează prin fierbere la reflux, timp de cîteva minute. Produsul prepolimerizat se toarnă în forme de sticlă, care se încălzesc treptat de la 45 la 125°C. La sfîrşitul polimerizării, formele se introduc în apă caldă, plăcile de polimer transparente se desfac de pe sticlă, se lustruiesc şi li se taie marginile

Polimetacrilatul de metil este insolubil în apă şi în hidrocarburi, dar este solubil în alcooli, cetone şi derivaţi halogenaţi; are o transparenţă mai bună decît sticla şi o mare rezistenţă mecanică şi termică. Aceste proprietăţi îl fac să fie folosit ca înlocuitor de sticlă (numit sticlă organică), în industria optică la confecţionarea lentilelor, a ramelor de ochelari, obţinerea de instrumente chirurgicale, la confecţionarea geamurilor pentru automobile, avioane şi nave. Fiind compatibil cu organismul uman se foloseşte în chirurgia osoasă (pentru grefe osoase) şi în tehnica dentară pentru fabricarea protezelor.

Bucăţile de polimetacrilat de metil se pot prelucra mecanic prin tăiere, strunjire, găurire, filetare, iar deşeurile rezultate la aceste prelucrări se depolimerizează la temperaturi de peste 300°C, obţinîndu-se monomerul ce se poate din nou polimeriza.

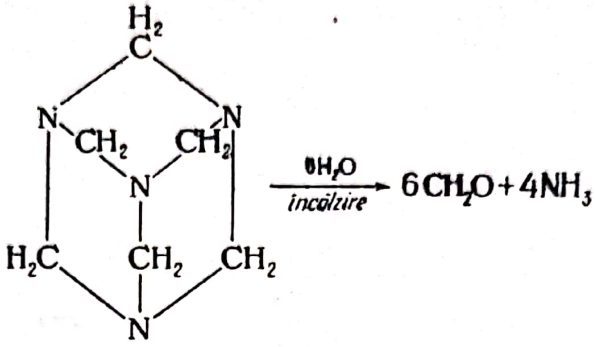
În ţara noastră se fabrică polimetacrilat de metil într-o instalaţie de la Uzinele chimice — Copşa Mică.

b. Produşi de policondensare

1) Fenoplaste. Policondensarea fenolilor cu aldehidele a fost pusă în evidenţă pentru prima oară în 1910 de către B a e c k e l a n d, după care mai tîrziu produselor de reacţie li s-au dat numele de *bachelite*.

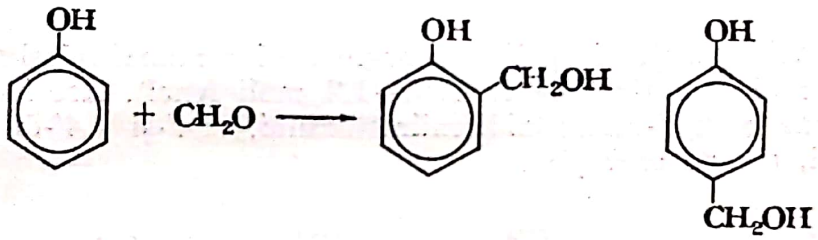
Ca materii prime se folosesc astăzi dintre fenoli: fenolul, crezolii, xilenolii, unii fenoli polivalenţi (rezorcina), în general izomerii cu poziţiile orto şi para libere, iar dintre aldehide, formaldehida şi furfurolul. Pe scară mare se utilizează fenolul ordinar şi formaldehida. Formaldehida se foloseşte sub formă de soluţie (30—40%), ca *p*-formaldehidă (solidă) sau sub formă de hexametilen-tetramină, care prin încălzire pune în libertate for-

maldehidă şi amoniac; acesta din urmă acţionează cu un catalizator al reacţiei de policondensare.

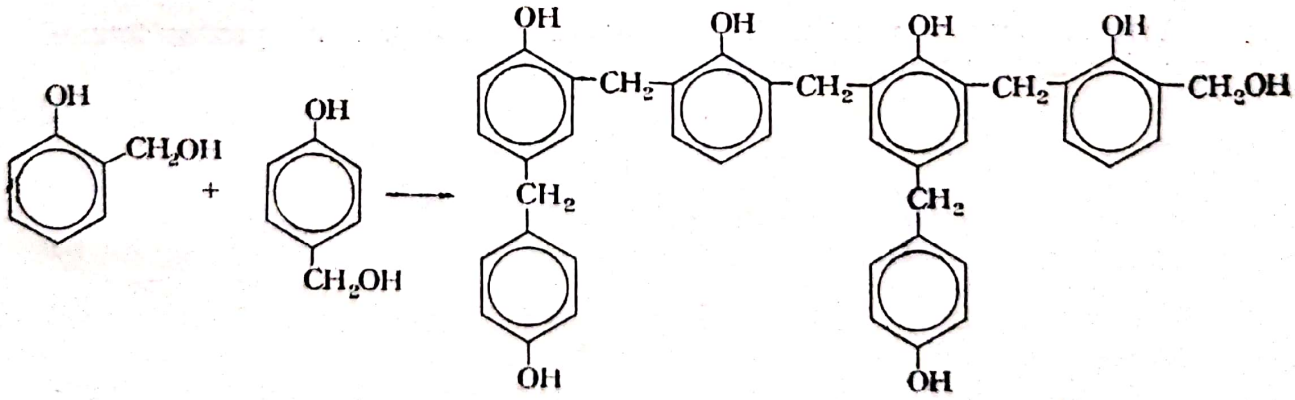


În funcţie de raportul dintre aldehidă — fenol şi de natura catalizatorului se obţin: răşini termoreactive sau rezoli şi răşini termoplastice sau novolacuri.

Dacă se foloseşte un raport molecular fenol/formaldehidă de 1/1 în mediu alcalin, are loc reacţia:

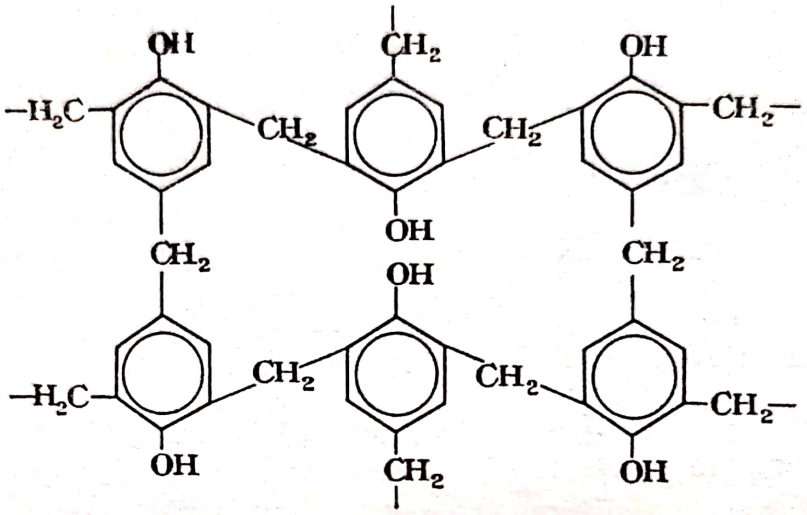


Se formează alcooli hidroxibenzilici (mai ales izomerul orto), care reacţionează în continuare între ei formînd o răşină lichidă sau solidă, solubilă în alcool sau acetonă, numită *rezol:*

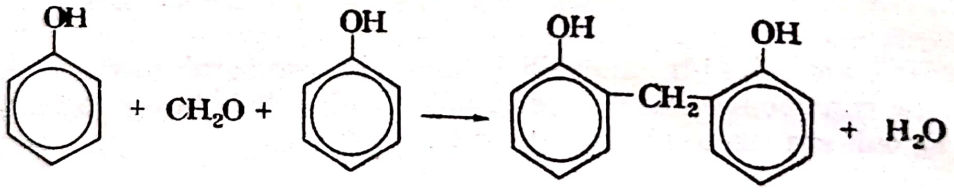


cu masa moleculară cuprinsă între 300 şi 800, corespunzător la 5—15 nuclee benzenice.

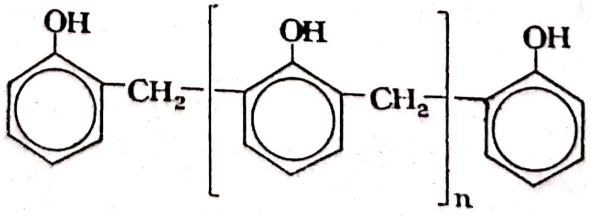
Prin încălzirea rezolului are loc condensarea mai departe a grupelor metilol cu atomii de hidrogen din nucleu (eliminîndu-se apă), cu formarea unui produs parţial fuzibil şi solubil numit rezitol şi, mai departe, într-un produs cu structură tridimensională, infuzibil şi insolubil, numit *rezit*.



În mediu acid, reacţia de policondensare are loc numai folosind un exces de fenol (1 mol formaldehidă la 1,15—1,2 moli fenol). Are loc formarea în prima fază a 2,2′-dihidroxidifenilmetanului, 2,4′-şi 4,4′-dihidroxidifenilmetanului, ca, de exemplu:



Prin continuarea reacţiei de policondensare se obţine un produs termoplastic numit *novolac*, cu următoarea structură:



în care n = 4—8.

Uneori, novolacului i se adaugă 10—15% hexametilentetramină, pentru a fi transformat în rezol. Acest procedeu este numit proces de fabricare a rezolului în două trepte, spre deosebire de procesul de formare obişnuit al răşinilor rezolice.

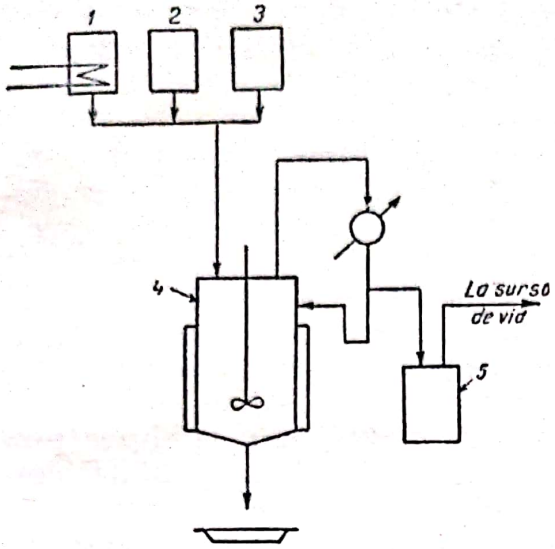


Fig. 229. Fabricarea răşinilor fenolformaldehidice.

În industrie condensarea fenolului cu formaldehida este limitată la faza de rezol sau de novolac. Aceste răşini, după ce în prealabil au fost amestecate cu diverse ingrediente, sînt destinate prelucrării sub acţiunea temperaturii şi a presiunii, pentru obţinerea de obiecte finite.

În figura 229 este reprezentată schema de principiu a unei instalaţii pentru fabricarea răşinilor fenol-formaldehidice. Materiile prime, fenolul, formaldehida şi catalizatorul sînt trecute din vasele de măsură *1*, *2* şi *3* în autoclava *4*, prevăzută cu manta de încălzire şi agitator. Reacţia este iniţiată prin încălzirea amestecului din autoclavă, iar procesul odată început continuă fără încălzire. Spre sfîrşitul reacţiei apa se îndepărtează sub vid prin intermediul vasului colector *5*. Produsul topit se descarcă în tăvi, în care se răceşte.

Fenoplastele sînt valorificate sub forma următoarelor grupe de produse mai importante: lacuri, răşini de turnare, răşini pentru produse stratificate şi prafuri de presare.

Lacurile fenolice sînt novolacuri sau rezoli dizolvaţi în alcooli, acetonă, esteri, utilizate la protejarea suprafeţelor metalice împotriva coroziunii. Pentru aceasta, după tratarea cu lac, piesele metalice sînt încălzite în cuptoare la 150°C.

Răşinile de turnare sînt rezoli lichizi, care se prelucrează prin turnare în forme de metal, gips, sticlă etc., la 60—80°C. Datorită încălzirii răşina se întăreşte progresiv. Răşinile de turnare de culoare deschisă se folosesc la obţinerea articolelor decorative sau de galanterie.

Răşinile fenolice destinate produselor *stratificate şi impregnate* se obţin prin condensare în prezenţă de amoniac. Din răşina brută se obţine o soluţie alcoolică 50% sau o emulsie apoasă, prin care este trecut materialul pentru impregnat (hîrtie, textile, azbest). Banda impregnată este stoarsă între două role, încît să reţină cantitatea de impregnat necesară (20—80%), corespunzătoare proprietăţilor dielectrice dorite. Din bandă, după uscare în cuptor, se confecţionează fie bare sau tuburi, fie foi, care sînt presate în prese etajate şi sub influenţa temperaturii şi presiunii se obţin plăci rigide de grosimea dorită. Astfel se obţin plăci de *textolit* cu suport de ţesături de bumbac, din care se execută role izolatoare, piese pentru transformatoare şi pentru maşini electrice, cuzineţi, lagăre, roţi dinţate etc. Lagărele din textolit au o durată de exploatare de 15—20 ori mai mare decît cele de bronz.

Scanned with OKEN Scanner

Un alt produs cu bune calităţi electroizolante, dar cu rezistenţă mecanică inferioară textolitului, este *pertinaxul*, care se obţine prin impregnarea hîrtiei cu răşină fenolică şi presare în foi la 100—150 at şi la o temperatură de 150—160 °C.

Prin impregnarea unei ţesături din azbest se obţine *azbotextolitul*, caracterizat printr-o bună stabilitate termică, folosit la confecţionarea dispozitivelor de frînare, a mecanismelor de cuplare sau diferitelor garnituri ce lucrează la temperaturi mai înalte.

Prafurile de presare, cunoscute sub denumirea de *bachelită*, se fabrică din novolac prin măcinare, malaxare pe valţuri cu făină de lemn şi cantităţi mici de hexametilentetramină, coloranţi şi stearină. Produsul este apoi măcinat.

Din această categorie face parte şi *bachelita textilă*, care se obţine prin impregnarea cu o soluţie de rezol a unor deşeuri textile în prealabil destrămate.

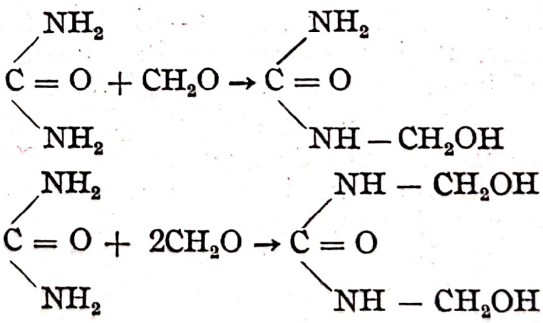
Prafurile de presare şi bachelita textilă sînt prelucrate prin presare cu prese hidraulice, la cald, pentru obţinerea diferitelor piese.

În ţara noastră se produc fenoplaste la o serie de întreprinderi, cum sînt Combinatul chimic Făgăraş, Fabrica „Electroizolantul" şi Fabrica „13 Septembrie" — Bucureşti.

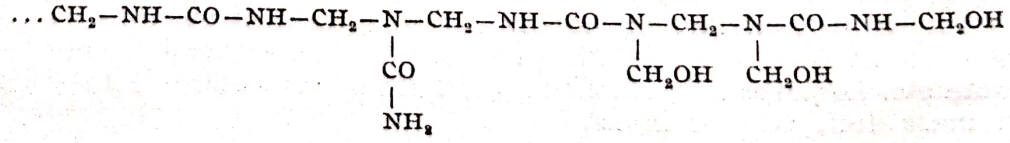
2) **Aminoplaste.** Aminoplastele sînt răşini ce se aseamănă cu fenoplastele, prin aceea că sub acţiunea căldurii şi presiunii trec ireversibil în structuri tridimensionale. Ele rezultă prin reacţia de policondensare dintre uree şi formaldehidă (răşini carbamidice) şi dintre melamină şi formaldehidă (răşini aminotriazinice).

În timpul condensării ureei cu formaldehida, care poate avea loc în mediu alcalin, neutru sau acid, se formează la început produşi intermediari, care condensînd în continuare conduc la răşini.

Astfel, în mediu slab alcalin sau neutru, la maximum 40 °C, se obţine, în funcţie de raportul dintre reactanţi, monometilol-uree şi dimetilol-uree.



În soluţie alcalină sau acidă se obţine o răşină macromoleculară filiformă, similară rezolului, cu structura:



Produsul are proprietăţi termoplastice, este solubil în solvenţi, din care cauză poate fi utilizat ca adeziv. Amestecat cu materiale de umplutură şi materii colorate, prin presare în forme la cald, se transformă în răşini cu structuri tridimensionale insolubile şi infuzibile, analoge rezitului.

Răşinile carbamidice sînt incolore, aproape transparente, cu o bună capacitate de colorare, cu stabilitate chimică şi rezistenţă la abraziune.

Materialele presate nu emană substanţe toxice şi de aceea sînt utilizate la confecţionarea veselei de menaj (farfurii, ceşti, linguri, tăvi, pahare etc.).

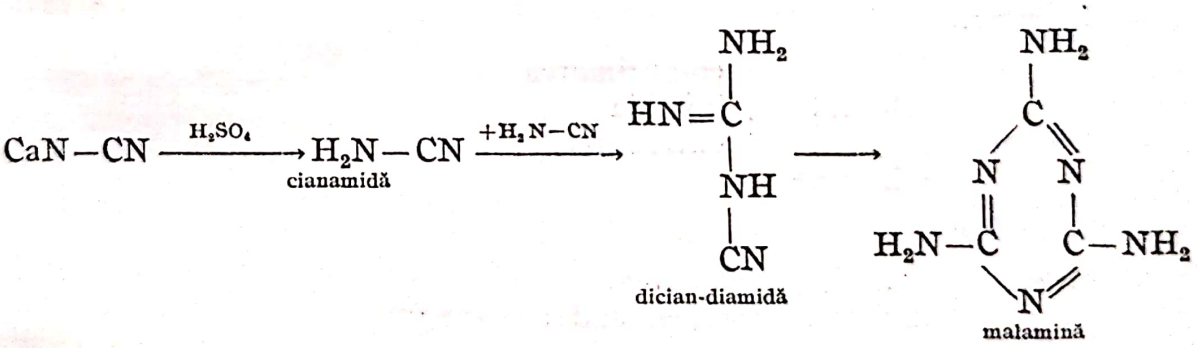
Răşinile carbamidice nu sînt inflamabile şi sînt foarte bune electroizolante, folosindu-se din aceste motive la obţinerea de articole electrice (prize, întrerupătoare etc.). Se utilizează de asemenea la prepararea lacurilor, adezivilor şi a materialelor stratificate (cu hîrtie sau celuloză, materiale textile etc.).

Prafurile de presare se fabrică la Combinatul chimic Făgăraş, unde există şi o secţie de presare.

La Combinatul chimic Victoria se prepară răşini ureo-formaldehidice, care se utilizează ca cleiuri în industria mobilei şi la fabricarea unui material plastic poros, cu aspect buretos, cu calităţi de izolator termic şi fonic, denumit *ampora*. Acesta se obţine prin tratarea soluţiei de răşină cu un agent de spumare, turnare în forme şi încălzirea spumei rezultate. Produsul are o greutate specifică de 15—17 kgf/m³ şi se foloseşte la izolarea frigiderelor şi la construcţia de panouri uşoare şi rezistente.

Policondensarea melaminei cu formaldehida se produce similar cu aceea a ureei cu formaldehida, cu formarea iniţială a derivaţilor metilolici ai melaminei.

Melamina se fabrică pornind de la cianamida de calciu, trecîndu-se intermediar prin faza de dician-diamidă.



Trei molecule de dician-diamidă, la temperatură înaltă şi sub presiune, în prezenţa amoniacului şi a unor solvenţi, trec în două molecule de melamină (1,3,5-triamino-2,4,6-triazina).

Melamina fiind scumpă, în scopul ieftinirii prafurilor de presare şi a obţinerii anumitor proprietăţi se fac şi condensări complexe între uree şi melamină cu formaldehidă.

Scanned with OKEN Scanner

Produsele presate din melamină-formaldehidă au o stabilitate mai bună la apă, o stabilitate termică foarte bună, rezistenţe mecanice şi caracteristici dielectrice superioare în comparaţie cu cele obţinute din răşini carbamidice.

În afară de prafuri de presare, din melamină în ţara noastră se mai fabrică:

— cleiuri melaminice, pentru placaje şi plăci aglomerate, cu o rezistenţă mărită la umiditate;

— cleiuri pentru industria hîrtiei;

— apreturi pentru textile, cu un grad mare de neşifonabilitate:

— lacuri modificate (urezit) pentru industria electrotehnică.

Stratificatele melamino-formaldehidice se obţin prin impregnarea hîrtiei sau ţesăturilor cu răşină în mediu apos. Plăcile tip *formica*, cu o bună rezistenţă mecanică, higroscopică şi termică au un suport din 10—12 foi de hîrtie impregnate cu răşini fenolice, peste care s-a adăugat prin presare o foaie decorativă tratată cu o răşină (melaminică) transparentă. Plăcile, care au aspect plăcut şi se pot spăla cu apă fără alterarea luciului, sînt folosite la confecţionarea mobilierului pentru bucătărie şi restaurante, a pereţilor interiori din vagoanele de cale ferată, autobuze etc.

3. PRELUCRAREA MASELOR PLASTICE

Masele plastice prezintă avantajul unei prelucrări uşoare în comparaţie cu alte materiale. Principalele procedee de prelucrare a maselor plastice sînt:

— *Turnarea*

— *Presarea* { la cald { comprimarea; injecţia; extruderea } / la rece }

— *Calandrarea*

— *Finisarea* (strunjirea, găurirea, stanţarea, tăierea, sudarea etc.)

a. Turnarea

În timpul *turnării* maselor plastice au loc uneori şi procese chimice, de exemplu în cazul răşinilor de policondensare materialul parţial policondensat se topeşte şi se toarnă în matriţe la cald. Datorită căldurii are

loc terminarea procesului de policondensare, cu obținerea unui produs termorigid.

Prin turnare în forme se obțin materiale opace, transparente sau divers colorate. În masele de turnare nu se adaugă de obicei materiale de umplutură, deoarece acestea le ridică prea mult viscozitatea și fac dificilă umplerea formelor. De aceea, prețul de cost al produselor turnate este ridicat; turnarea fiind un proces costisitor, se aplică numai la obținerea obiectelor de podoabă și de calitate superioară.

b. Presarea

Rășinile sintetice de *presare* se amestecă cu materialele de umplutură, care ameliorează proprietățile produsului finisat și îmbunătățesc comportarea materialului la presare.

Materialele de umplutură folosite pentru masele plastice termorigide sînt substanțe solide, iar cele utilizate pentru masele termoplastice sînt fie lichide, cu puncte de fierbere ridicate, fie solide, cu puncte de înmuiere scăzute.

Pentru masele plastice termorigide se utilizează făină de lemn în proporție de 20—60%, fibre textile sau țesături tocate pentru piese rezistente la șocuri mecanice, azbest pentru piese termostabile, mică pentru rezistivitate electrică ridicată, grafit pentru reducerea coeficientului de frecare în lagărele de materiale plastice.

În amestecurile pentru masele termoplastice se introduc plastifianți, de exemplu tricrezil-fosfat, dibutil-ftalat, care lărgesc intervalul de înmuiere a rășinii, ușurînd condițiile de prelucrare.

1) **Presarea la cald prin comprimare** se aplică maselor termorigide. Presarea materialului se face într-o matriță încălzită, timp de 30 s pînă la 30 min. Temperatura de lucru depinde de natura rășinii. Pentru rășinile fenolice este de 165±25 °C. Presiunea folosită este între 150 și 500 at, în funcție de mărimea piesei.

O matriță (fig. 230) se compune din următoarele piese principale: bazinul sau oala *1*, în care se încarcă materialul și care dă profilul exterior al obiectului *2*, poansonul *3*, care închide matrița, transmite presiunea și dă profilul interior al obiectului și aruncătorul (extractorul) *4*, care servește la evacuarea obiectului format după deschiderea matriței.

La unele matrițe, profilul interior este obținut în bazin, iar cel exterior în poanson. Presarea se numește în acest caz răsturnată.

Praful de presare (bachelită sau aminoplast) se introduce în matriță dozat (praf sau pastilat), se presează la cald, matrița fiind încălzită electric. Sub influența temperaturii are loc procesul de policondensare chimică ireversibilă, materialul plastic întărindu-se. După întărire se des-

Scanned with OKEN Scanner

chide presa şi se scoate, piesa care se finisează prin îndepărtarea bavurilor.

În figura 230 este reprezentată o matriţă folosită la *presarea directă*. Se folosesc însă şi matriţe la care presarea se realizează prin transfer (fig. 231), atît pentru materiale termoplastice, cînd matriţele sînt răcite, materialul introdus fiind înmuiat prin încălzire anterioară, cît şi la materialele termoreactive, cînd matriţele sînt încălzite. Presarea materialului plastic se realizează cu un piston *1* într-un cilindru, de unde prin intermediul unui canal principal *2* şi a unor canale secundare *3*, materialul este împins în matriţa propriu-zisă, de unde după presare se scoate piesa cu aruncătorul *4*.

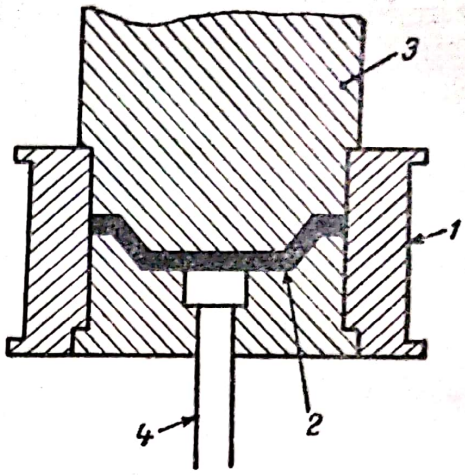


Fig. 230. Matriţă pentru presare directă.

2) **Presarea la cald prin injecţie** se realizează cu prese de injecţie (fig. 232), care constau dintr-un cilindru *1*, în care se presează materialul termoplastic încălzit şi înmuiat cu ajutorul unui piston *2*. Cilindrul de lucru este încălzit la exterior cu abur sau electric. Sub presiunea exercitată, materialul trece prin intermediul unei duze în matriţa *3*, unde ia forma produsului finit. Închiderea şi deschiderea matriţei se fac printr-un sistem hidraulic. Matriţa este răcită cu apă sau este termostatată la o temperatură precisă. Temperatura de lucru depinde de natura materialului şi variază între 130 şi 250 °C. Presiunea exercitată de piston este de 600—1 500 at.

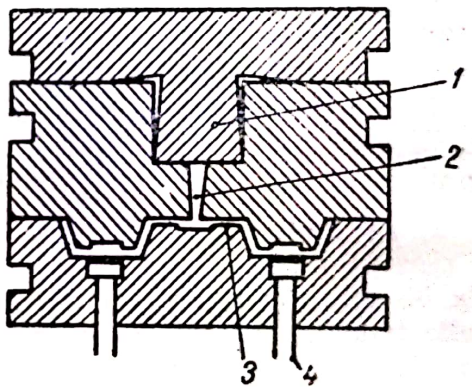


Fig. 231. Matriţă pentru presare prin transfer.

Într-o singură matriţă se poate obţine, la un ciclu de injecţie, o singură piesă (la matriţele cu un cuib) sau mai multe piese (la matriţele cu mai multe cuiburi).

Ciclul de fabricare al unei piese prin injecţie (fig. 233) cuprinde: *a* — introducerea dozată a materialului; *b* — injectarea materialului; *c* — deschiderea matriţei şi *d* — scoaterea produsului din matriţă.

3) **Presarea la cald prin extrudere** (fig. 234). În acest caz, materialul termoplastic este presat cu ajutorul unui melc *1* în cilindrul presei *2*. Mate-

rialul adus în stare plastică, prin încălzirea cilindrului, iese din cilindru trecînd printr-o filieră (matriță) *3* în care ia forma dorită. În continuare, produsul trece pe o bandă transportoare unde se răcește.

Presele de extrudere au o productivitate ridicată, se obțin produse și semifabricate cu lungimi mari, ca, de exemplu: bare, tuburi, sîrme izolate, profiluri etc. Tuburile extruse se obțin cu ajutorul unui dorn *4*, fixat concentric cu deschiderea din duză.

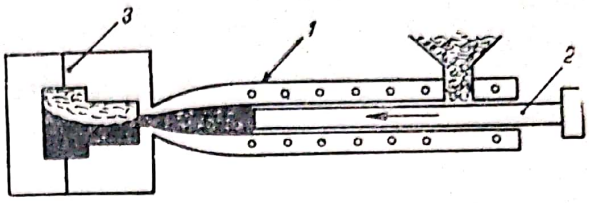


Fig. 232. Mașină de injecție.

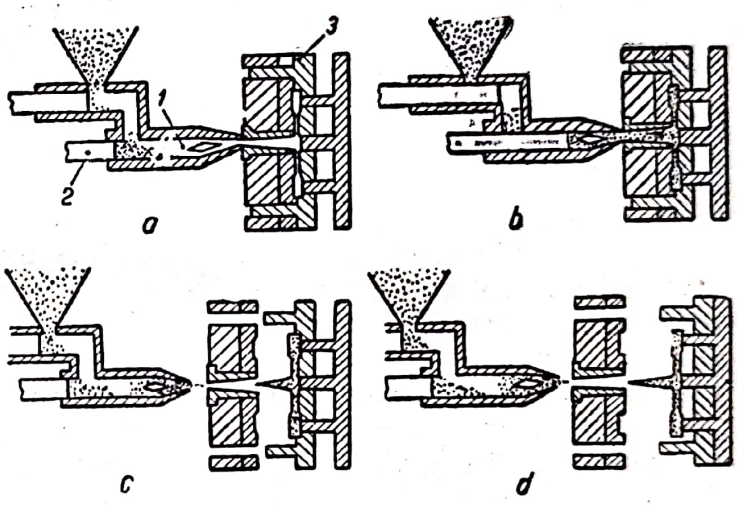


Fig. 233. Ciclul de fabricație a unei piese prin injecție:
1 — cilindru de injecție; *2* — piston de injecție; *a* — introducerea dozată a materialului; *b* — injectarea materialului; *c* — deschiderea matriței; *d* — scoaterea produsului din matriță.

c. Calandrarea

Calandrarea este procesul tehnologic de obținere a foliilor din materiale termoplastice; se aplică aproape exclusiv la fabricarea foliilor plastifiate sau dure din policlorură de vinil sau ai copolimerilor acesteia.

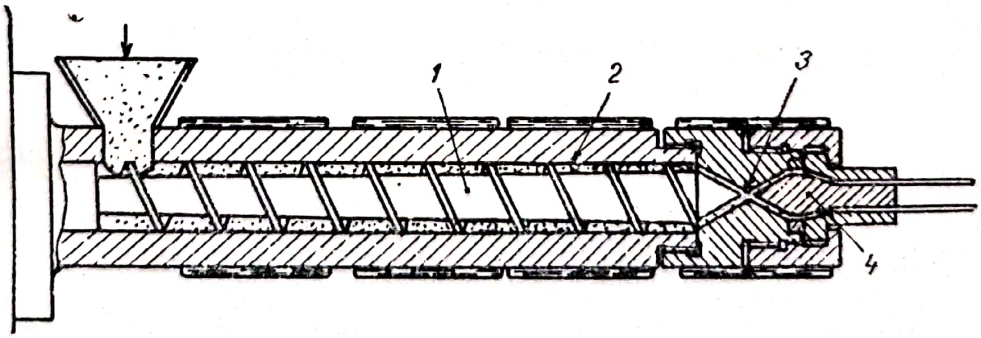


Fig. 234. Mașină de extrudere.

Calandrele (fig. 235) sînt constituite din 2 pînă la 5 cilindri de metal, încălziţi în interior, cu suprafeţe netede, cu posibilitatea de a avea turaţii variabile şi de a se apropia unul de celălalt.

Prin calandrare se obţin folii cu o grosime de cîteva sutimi de milimetru pînă la circa un milimetru şi lăţimi pînă la 2 m (fig. 235, *a*), sau se dublează ţesăturile textile pe o faţă (fig. 235, *b*) sau pe ambele feţe cu masă plastică.

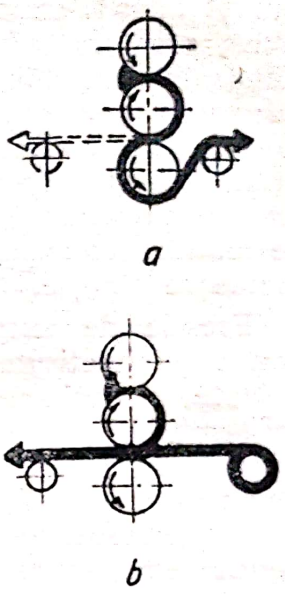


Fig. 235. Calandre: *a* — calandre pentru obţinerea de folii; *b* — calandre pentru „dublarea" ţesăturilor.

d. Sudarea

Sudarea materialelor termoplastice constă în asamblarea a două sau mai multe elemente din acelaşi material, cu ajutorul căldurii.

În practica industrială, sudarea se realizează cu: aer cald, dispozitive încălzite, curenţi de înaltă frecvenţă şi curenţi de frecvenţă industrială.

1) **Sudarea cu aer cald** constă în îmbinarea plăcilor şi tuburilor cu ajutorul aerului cald, care înmoaie atît suprafeţele care urmează a fi sudate cît şi baghetele de material plastic ce se depun pe locul îmbinării. Încălzirea aerului se realizează în aparate electrice sau prin arderea unui gaz combustibil.

2) **Sudarea cu dispozitive încălzite** constă în încălzirea suprafeţelor de asamblat cu ajutorul dispozitivelor încălzite la o temperatură suficient de mare, pentru a provoca înmuierea materialului termoplastic şi punerea în contact sub presiune a suprafeţelor încălzite.

3) **Sudarea cu curenţi de înaltă frecvenţă** se foloseşte pentru folii de grosimi de la 0,1 pînă la 1 mm. Prin presarea foliilor între doi electrozi străbătuţi de curenţi de înaltă frecvenţă, materialul termoplastic ajunge la temperatura de curgere şi sub presiune foliile se sudează. După sudare materialul este răcit.

4) **Sudarea cu curenţi de frecvenţă industrială** constă în încălzirea foliilor sub presiune cu ajutorul unei rezistenţe electrice şi răcirea acestora după sudare. Procedeul se aplică mai ales la sudarea foliilor de politenă (de 0,01—0,2 mm), pentru obţinerea de ambalaje şi diverse confecţii.

C. CAUCIUCURI

În zilele noastre, *cauciucurile* fac parte din materialele cu importanţă economică deosebită.

Produsele obţinute prin amestecarea cauciucului cu diverse ingrediente şi vulcanizarea amestecului au proprietăţi valoroase, ca: elastici-

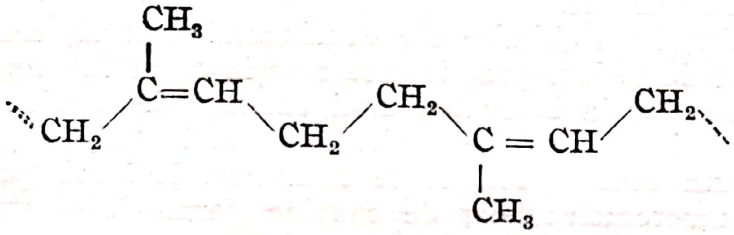
tate într-un domeniu larg de temperatură, rezistenţă mare la uzură prin frecare, permeabilitate mică la gaze, rezistenţă la deformări etc.

Cauciucurile sînt produse macromoleculare fie extrase din plante (cauciuc natural), fie obţinute pe cale de sinteză (cauciucuri sintetice).

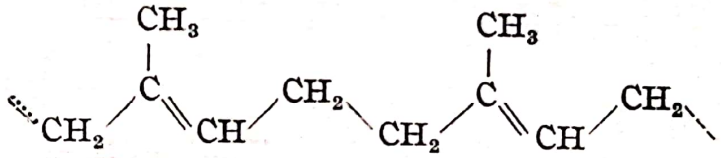
1. CAUCIUCUL NATURAL

Cauciucul natural este o hidrocarbură macromoleculară, cu formula brută $(C_5H_8)_n$. Formula brută a unităţii structurale, C_5H_8, este identică cu a izoprenului (care se poate obţine prin distilarea uscată a cauciucului natural şi care prin polimerizare conduce din nou la cauciuc). Legăturile izoprenului se fac în poziţiile 1,4, aşa încît dublele legături rămase se găsesc numai în catena principală.

În cauciucul natural grupele metilenice ($-CH_2-$) ale unei unităţi structurale se găsesc de aceeaşi parte faţă de planul dublei legături, alcătuind configuraţii cis.



Configuraţia trans se întîlneşte la gutapercă şi balata, care au proprietăţi asemănătoare cu cauciucul natural şi care se extrag tot din latexul unor plante.



Macromolecula cauciucului natural este formată din circa 5 000 de grupări izoprenice, corespunzînd unei mase moleculare de 350 000.

Plantele producătoare de cauciuc, în număr de peste 500 de specii, cresc în zonele tropicale, subtropicale şi în mai mică măsură în zonele temperate. Din acest mare număr de specii numai un număr restrîns sînt interesante pentru exploatarea industrială. Dintre acestea, importante sînt speciile de Hevea, în care cauciucul se găseşte în canale lactifere sub formă de latex. Ele cresc în stare sălbatică în America de Sud şi se cultivă în special în Indochina şi Indonezia.

Latexul de Hevea, de culoare alb-gălbui, cu aspectul laptelui, este un sistem coloidal polidispers, în care mediul dispersant este serumul, o soluţie apoasă de zaharuri şi de săruri organice şi anorganice de K, Ca, Mg, alături de răşini şi proteine. Cauciucul se găseşte dispersat sub formă de globule cu dimensiuni sub 0,5μ. Latexul proaspăt colectat are pH-ul 7,2, dar după scurt timp, datorită enzimelor pe care le conţine şi a microorga-

nismelor, scade la 6,6—6,9 şi cauciucul se coagulează. Coagularea spontană poate fi evitată prin adăugare de amoniac pentru ridicarea *p*H-ului la 10.

Prin coagularea latexului provenit din varietăţile sălbatice de arbori, cu ajutorul fumului produs prin arderea unui lemn bogat în răşini, se obţine *cauciucul para*. Coagularea se datoreşte substanţelor acide obţinute prin ardere, temperaturii de circa 65 °C şi a evaporării apei.

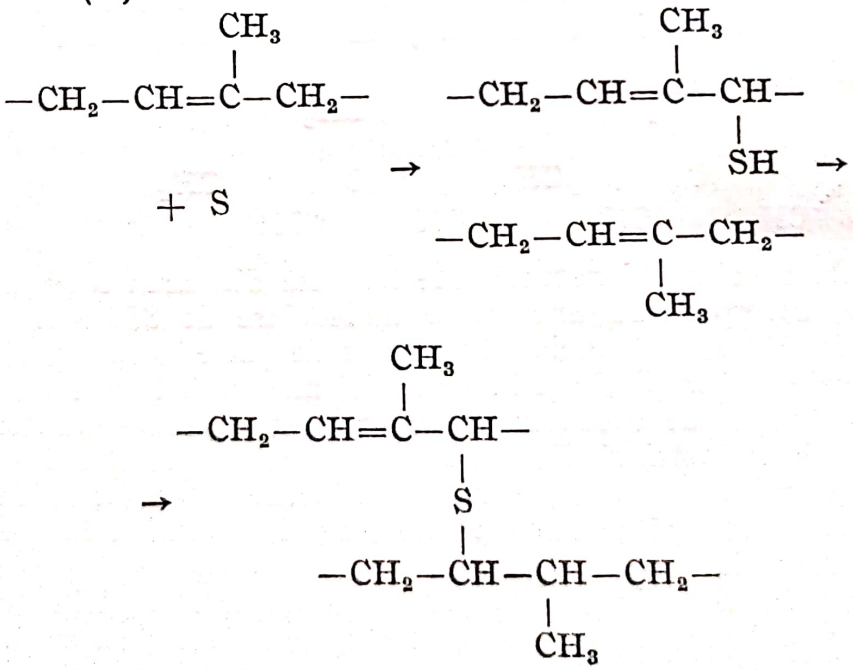
În plantaţii, coagularea se realizează cu o soluţie de acid acetic 1%. Coagulatul separat de ser este supus unui tratament mecanic, care constă în trecerea lui prin două rînduri de valţuri cu cilindri, avînd unele suprafaţa netedă, iar altele suprafaţa striată ; se formează foi care sînt suspendate şi uscate la 30—35 °C , timp de 2—3 săptămîni.

Prin încălzire în aer, la 120 °C, cauciucul se înmoaie, trecînd într-o masă vîscoasă, iar dacă este încălzit mai puternic trece într-un lichid. La 0 °C devine rigid.

Cauciucul natural este solubil în benzen, benzină şi sulfură de carbon.

Existenţa dublelor legături în molecula cauciucului oferă acestuia multiple posibilităţi de reacţie.

Dintre transformările chimice ale cauciucului natural, cea mai importantă din punct de vedere practic este reacţia cu sulful, numită *vulcanizare*. Reacţia are loc la încălzirea unui amestec de cauciuc şi sulf, la o temperatură superioară celei de topire a sulfului (115,5 °C), de obicei la 130—145 °C. Prin această reacţie se realizează legături (punţi de sulf) între lanţurile macromoleculelor de cauciuc, formîndu-se structuri tridimensionale (reţea tridimensională compactă).



Cauciucul vulcanizat cu cantităţi mici de sulf îşi schimbă proprietăţile; astfel, plasticitatea este mult redusă, creşte simţitor elasticitatea pe un interval mare de temperatură, nu se înmoaie la cald, iar la rece rămîne

elastic la temperaturi mai scăzute decît cel nevulcanizat. Prin vulcanizare creşte rezistenţa la rupere, solubilitatea dispare.

Dacă vulcanizarea se face cu cantităţi mari de sulf (100 părţi cauciuc, 70 părţi sulf la 140°C), atunci sulful se adiţionează la fiecare dublă legătură, dînd un produs cu formula brută $(C_5H_8S)_n$, dur, care poartă denumirea tehnică de *ebonită*.

În afară de vulcanizarea cu sulf *la cald* se cunoaşte şi o vulcanizare *la rece*, cu ajutorul protoclorurii de sulf. Vulcanizarea la rece este un procedeu simplu şi ieftin, dar se foloseşte tot mai puţin, deoarece este limitată la obiecte subţiri, unde nu este necesară o pătrundere a S_2Cl_2 prea adîncă în obiectul de cauciuc, pătrundere care se face foarte încet.

Prin şedere îndelungată în contact cu aerul, cauciucul se *autooxidează, îmbătrîneşte*, transformîndu-se într-o masă lipicioasă sau sfărîmicioasă cu rezistenţă mecanică şi elasticitate redusă cu solubilitate mare. Şi cauciucul vulcanizat, fără adaosuri speciale, suferă o degradare similară.

Prin acţiunea clorului asupra cauciucului natural au loc reacţii de adiţie şi substituţie. Clorcauciucul rezultat este utilizat la fabricarea lacurilor şi vopselelor antiacide.

2. CAUCIUCURI SINTETICE

Dezvoltarea rapidă a tehnicii şi, în special, a automobilismului şi a aviaţiei din prima jumătate a secolului nostru a cerut cantităţi tot mai mari de cauciuc. Necesităţile mari de cauciuc au condus la studii pentru obţinerea de *cauciucuri sintetice*, care să înlocuiască total sau parţial cauciucul natural. De la primul cauciuc sintetic, realizat de către K o n d a k o v (1900), pînă astăzi s-au realizat multe tipuri de cauciuc sintetic, care se prepară pe plan industrial, cauciucul sintetic ocupînd peste 50% din consumul mondial de cauciuc.

În ţara noastră, cu toate că au existat materii prime din belşug pentru obţinerea cauciucului sintetic, nu a fost creată în trecut o industrie peutru sinteza lui. Au existat numai mici fabrici care prelucrau cauciucul importat. După naţionalizarea principalelor mijloace de producţie, a fost mărită capacitatea acestor fabrici şi s-a mai construit încă o fabrică pentru articole tehnice, la Jilava. Datorită perfecţionărilor aduse fabricilor de la Floreşti-Băicoi şi construcţiei noii fabrici de anvelope „Danubiana" de la Popeşti—Leordeni, s-au produs în 1970 2 457 000 anvelope auto, tractor şi avion.

Prin construcţia Combinatului de cauciuc şi produse petrochimice Gheorghe Gheorghiu-Dej s-au asigurat întreprinderile prelucrătoare cu cantitatea necesară de cauciuc sintetic.

Cauciucurile sintetice sînt produse macromoleculare vulcanizabile, care au în stare brută sau vulcanizată proprietăţi elastice asemănătoare celor ale cauciucului natural. Astăzi se prepară cauciucuri sintetice, care apar-

Scanned with OKEN Scanner

ţin următoarelor grupe de substanţe: polimeri ai butadienei; copolimeri ai butadienei cu stirenul sau α-metil-stirenul; copolimeri ai butadienei cu nitrilul acrilic; poliizopreni; copolimeri ai izobutenei cu izoprenul; policloropreni; siliconi; uretani etc.

Fabricarea caucicurilor sintetice cuprinde două faze:

— sinteza monomerilor şi

— polimerizarea sau copolimerizarea monomerilor.

Cauciucurile sintetice obţinute prin polimerizarea monomerilor au în general o structură mai puţin regulată faţă de cauciucul natural, posedînd molecule ramificate. Produsele vulcanizate obţinute de la cauciucurile sintetice obişnuite au proprietăţi fizico-mecanice bune, numai dacă li se adaugă ingrediente active, în special negru de fum. În general, elasticitatea cauciucurilor sintetice la temperaturi scăzute este inferioară faţă de cea a cauciucului natural. În schimb, cauciucurile sintetice sînt mai puţin sensibile la acţiunea oxigenului sau a mediilor organice.

În ultimii ani s-au pus la punct procedee de obţinere a cauciucurilor cu structură stereoregulată, identică cu a cauciucului natural. Astfel, prin polimerizarea butadienei în prezenţă de butil-litiu se obţine un polimer ce conţine 94% *cis*-1-4 polibutadienă, iar prin polimerizarea izoprenului în prezenţa sistemului catalitic $Al(C_2H_5)_3$-$TiCl_3$ se obţine *cis*-1-4 poliizopren, în propoziţie de 94%.

a. Cauciucul butadien-α-metilstirenic

Dintre cauciucurile ce se fabrică astăzi pe plan mondial, în ţara noastră s-a ales copolimerul butadienei cu α-metil-stirenul, datorită calităţilor lui bune şi din considerente economice.

Schema circulaţiei materialelor pentru întregul proces tehnologic de fabricare a cauciucului butadien-α-metil-stirenic este prezentată în figura 236. Materiile prime sînt gazele de sondă, gazele de rafinărie şi o fracţiune de distilare primară. Din gazele de sondă se separă prin distilare fracţionată propanul şi *n*-butanul. Propanul este supus pirolizei (pag.334) (la Combinatul petrochimic Ploieşti), cu scopul obţinerii etenei şi propenei. Propena rezultată prin piroliză, împreună cu propena separată din gazele de rafinărie (obţinute în procesele de cracare şi de cocsare), este trimisă la Combinatul de cauciuc. *n*-Butanul din gazele de sondă, ca şi cel din gazele de rafinărie, este supus dehidrogenării (pag. 335) la butene, iar acestea împreună cu butenele existente în gazele de rafinărie sînt dehidrogenate la butadienă, unul din monomerii cauciucului butadien-stirenic.

Din benzină, prin reformare catalitică (la Combinatul petrochimic Ploeşti şi rafinăria din oraşul Gheorghe Gheorghiu-Dej) se obţin hidrocarburi aromatice (cap. VII), din care se separă benzenul. Acesta se alchilează cu propena în prezenţă de $AlCl_3$, cînd rezultă izopropil-benzenul. Prin dehidrogenarea izopropil-benzenului se obţine α-metil-stirenul (pag. 345).

Scanned with OKEN Scanner

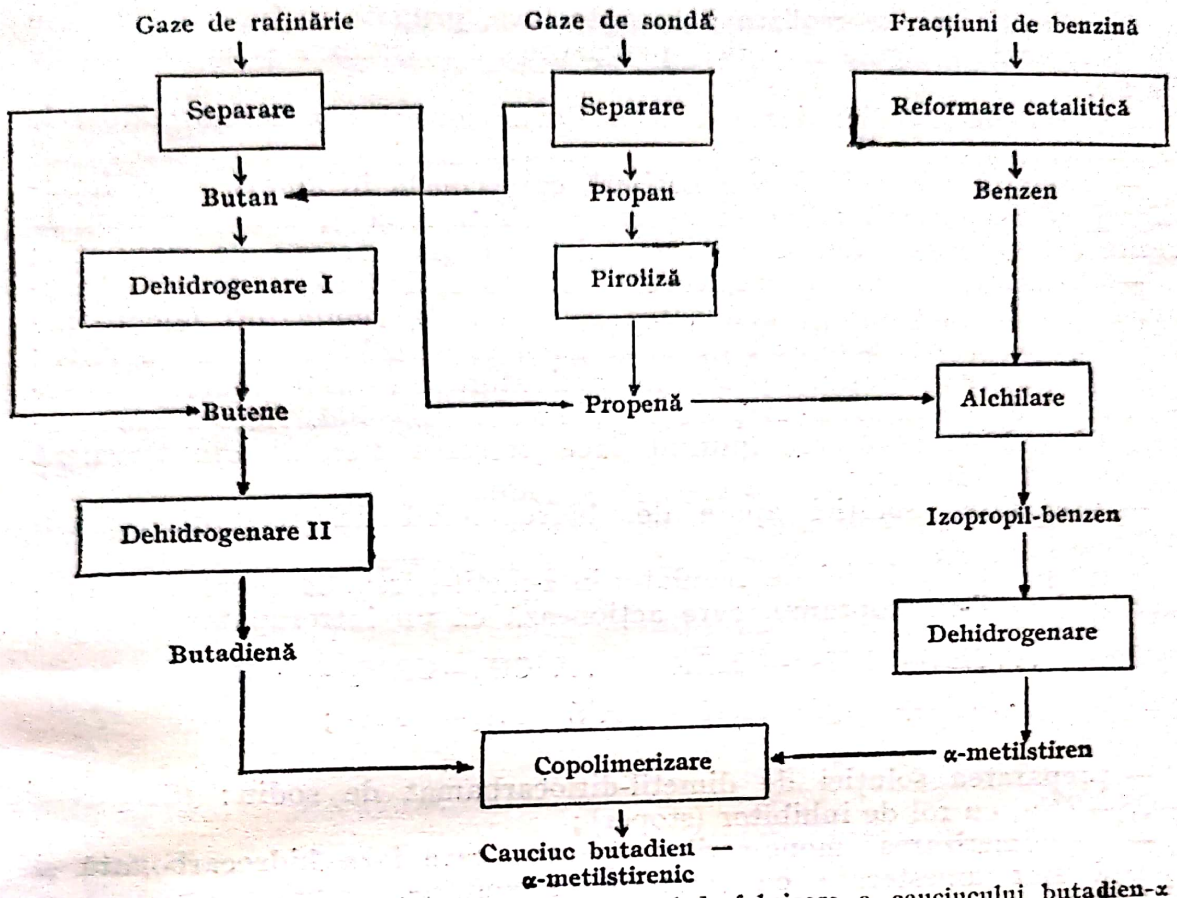
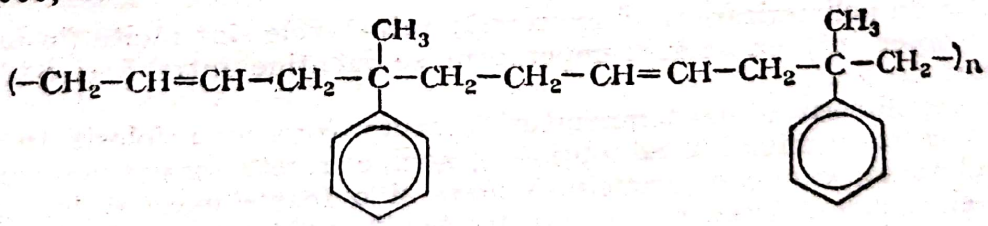
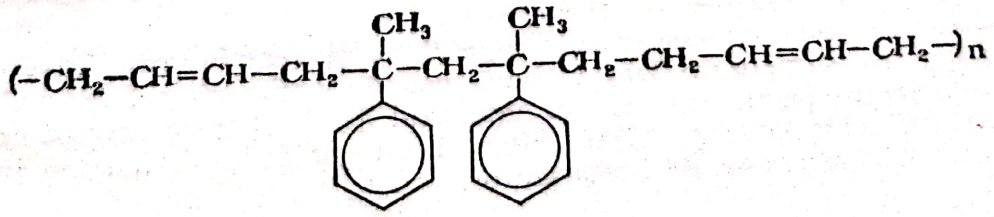


Fig. 236. Schema circulației materialelor în procesul de fabricare a cauciucului butadien-α metil-stirenic.

Copolimerizarea butadienei cu α-metil-stirenul se realizează în emulsie, în sistem continuu. Rezultă polimeri cu mase moleculare înte 12 000 și 85 000, care au structuri cum sînt următoarele:





Copolimerizarea se realizează în autoclave, grupate în baterii (12 vase de polimerizare legate în serie), prevăzute cu agitatoare şi cu manta de răcire.

Procesul de copolimerizare a celor doi monomeri cuprinde următoarele operaţii:

— prepararea şarjei de hidrocarburi, care constă în amestecarea butadienei şi α-metil-stirenului proaspete cu butadienă şi α-metil-stiren de recirculaţie, într-un amestecător cu ajutorul unei pompe de circulaţie;

— prepararea fazei apoase, care constă în introducerea de apă demineralizată într-un vas şi adăugarea soluţiilor de emulgatori (alchil-arilsulfonaţi de sodiu, săpunuri de acizi graşi şi de colofoniu), sub agitare;

— prepararea soluţiei apoase de activator, care este hidroxi-metansulfinatul de sodiu ($HO \cdot CH_2 \cdot SO_2Na$), numit *rongalită*. Acesta are proprietăţi oxido-reducătoare (putînd face trecerea fierului din trivalent în bivalent şi invers);

— prepararea soluţiei apose de hidroperoxid de izopropil-benzen-iniţiator;

— prepararea soluţiei de regulator în α-metil-stiren. Ca regulator se foloseşte dodecil-mercaptanul, care acţionează ca un întrerupător de lanţ;

$$\ldots CH_2—CRH\cdot + HSR' \rightarrow \ldots CH_2—CRH_2 + \cdot SR'$$
$$\cdot SR' + H_2C=CRH \rightarrow R'S—CH_2—CRH\cdot ;$$

— prepararea soluţiei de dimetil-ditiocarbamat de sodiu: $(CH_3)_2N—CS—SNa$, cu rol de inhibitor (stoper);

— copolimerizarea monomerilor, pentru care faza hidrocarbonată şi apoasă sînt amestecate cu formare de emulsie.

Amestecului de monomeri i se adaugă soluţiile de iniţiator şi activator. Iniţiatorul se descompune în radicali liberi, care iniţiază reacţia de polimerizare. Amestecul de reacţie trece continuu prin cele 12 autoclave legate în serie. Soluţia de regulator se trimite continuu în a doua, a cincea şi a opta autoclavă, în care conversiile sînt respectiv aproximativ de 15, 30 şi 45%.

Reacţia de polimerizare fiind exotermă, autoclavele sînt răcite (în manta sau în serpentină) cu solă. Temperatura se menţine între 5 şi 8 °C, iar presiunea de 5 at.

Prin copolimerizare la temperaturi scăzute (procedeu folosit în ţara noastră) aproximativ 5 °C se obţine „cauciuc rece", format numai din izomerul trans, care are elasticitate mare şi o foarte mare rezistenţă la rupere şi la uzură. Dacă reacţia are loc la 50—60 °C, rezultă un amestec de copolimeri cu structură *cis* şi *trans*.

În ultimul autoclav, conversia atinge 60% şi reacţia este întreruptă prin adăugarea stoperului. Din ultimul vas de polimerizare, latexul rezultat este trecut printr-un filtru în agregatul de distilare a monomerilor. Pentru stabilizarea latexului, între filtru şi agregatul de distilare se introduce continuu suspensie de stabilizator.

Scanned with OKEN Scanner

Distilarea monomerilor se execută sub vid (la 300 mm Hg) în două trepte (în două coloane de distilare). Butadiena comprimată (la 5 at) şi răcită este introdusă din nou în proces. α-Metil-stirenul este redistilat şi recirculat.

Latexul rămas după îndepărtarea monomerilor nereacţionaţi este coagulat prin adăugare de soluţii de HCl şi NaCl; are loc separarea de particule poroase de cauciuc. Acestea se spală cu apă demineralizată, se presează, se comprimă şi apoi se mărunţesc fin; sub această formă se usucă pînă la 1,5% umiditate. Cauciucul uscat este comprimat cu ajutorul preselor hidraulice la 120 at, în baloturi de 25 kg. În această formă se expediază fabricilor prelucrătoare. Toate operaţiile sînt automatizate.

Principalul tip de cauciuc butadien-α-metil-stirenic fabricat în ţara noastră conţine 30% α-metil-stiren şi este obţinut prin copolimerizare la rece.

Calitatea cauciucului butadien-α-metil-stirenic depinde foarte mult de raportul dintre butadienă şi α-metil-stiren. Rigiditatea cauciucului creşte, iar elasticitatea vulcanizatului scade cu creşterea proporţiei de α-metil-stiren.

Cauciucul butadien-α-metil-stirenic este utilizat la fabricarea anvelopelor, camerelor de aer, furtunurilor, cablurilor, covoarelor de cauciuc, încălţămîntei, articolelor electrotehnice, articolelor de sport etc.

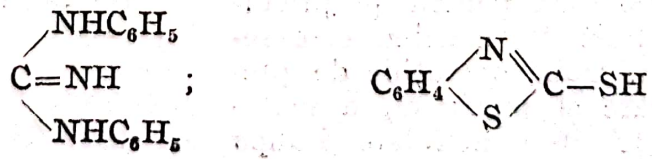
3. PRELUCRAREA CAUCIUCURILOR

a. Prepararea amestecurilor de cauciuc

Prin *amestecuri de cauciuc* se înţeleg semifabricatele care se obţin prin înglobarea în cauciuc a substanţelor ce fac parte din grupul vulcanizant, a plastifianţilor şi a ingredienţilor necesari unei prelucrări mai uşoare, precum şi a obţinerii unui produs finit cu proprietăţile cerute. Se folosesc fecvent următorii componenţi de amestec:

1) **Agenţii de vulcanizare** în amestecurile obişnuite nu depăşesc 3% şi pot fi: sulf, protoclorură de sulf, selen, nitroderivaţi, peroxid de benzoil etc. Cel mai folosit este sulful, care se dizolvă în cauciuc la 140 °C.

2) **Acceleratorii de vulcanizare** sînt substanţe ce se adaugă în cantităţi mici (0,3—1%) amestecului de cauciuc pentru a micşora timpul şi temperatura de vulcanizare; ei permit să se lucreze cu cantităţi mai mici de sulf, asigurînd înglobarea sa cantitativă în reacţie. Acceleratori pot fi substanţe anorganice ca NaOH, Na_2CO_3, PbO, sau unele substanţe organice, ca difenilguanidina şi mercaptobenztiazolul.



Acestea din urmă sînt cele mai utilizate, deoarece se dizolvă mai bine în cauciuc.

3) **Activatorii,** ca ZnO, MgO, stereaţi de zinc şi de magneziu, care măresc activitatea acceleratorilor organici.

4) **Plastifianţii** pot fi substanţe lichide, mai rar solide cu temperatură de topire scăzută (ca bitum, parafină, ulei mineral, gudroane, uleiuri vegetale, uleiuri animale, ceruri, trifenil-fosfat, tricrezil-fosfat, dietil- şi dibutil-ftalat), care se introduc în amestecul de cauciuc cu scopul de a-i mări plasticitatea şi de a uşura prelucrarea ce precede vulcanizarea.

5) **Antioxidanţii** se adaugă pentru a împiedica fenomenul de îmbătrînire datorit oxidării cauciucului la aer; ca antioxidanţi se folosesc fenoli şi amine.

6) **Ingredienţii** se adaugă cauciucului sub formă de praf, pentru a micşora preţul de cost al obiectului confecţionat sau pentru a modifica unele proprietăţi ale cauciucului şi a uşura operaţiile de fabricare. Ingredienţii pot fi *inerţi*, cu rol de umplutură (ca: barita, creta, bauxita, talcul, mica şi caolinul), şi *activi*, care măresc rezistenţa cauciucului la eforturile mecanice (ca: negrul de fum, $MgCO_3$ precipitat, ZnO, SiO_2 etc.).

7) **Colorarea** amestecurilor de cauciuc se realizează cu ajutorul pigmenţilor (anorganici) sau a coloranţilor organici, care prezintă avantajul că în cantităţi mici dau culori intense.

Pentru mărirea rezistenţei şi micşorarea conductibilităţii termice a unor obiecte de cauciuc, ca: anvelope, furtunuri, benzi transportoare etc., se introduc în amestecul de cauciuc, înainte de vulcanizare, *ţesături* de in, bumbac, celofibră sau fibre sintetice.

De mare importanţă pentru proprietăţile produsului finit din cauciuc este reţeta amestecului. După operaţiile de pregătire (prin uscare şi măcinare) a materiilor prime, principale şi auxiliare şi după

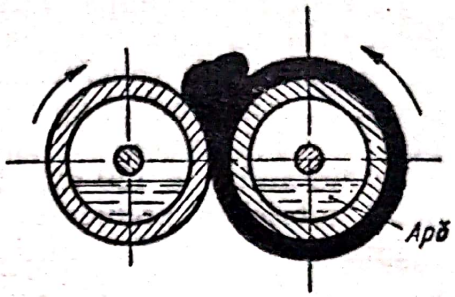


Fig. 237. Valţuri pentru amestecare.

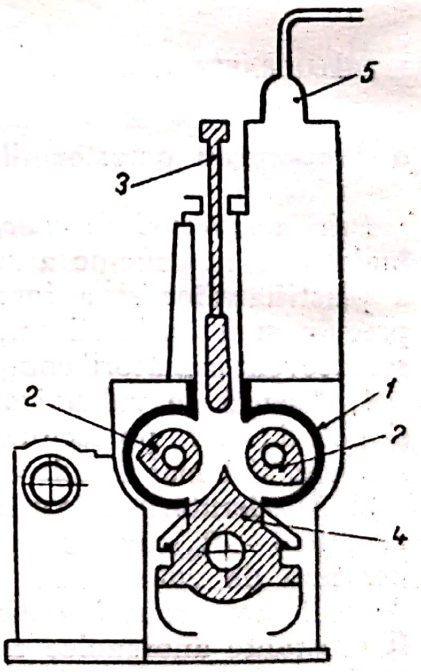


Fig. 238. Malaxor capsulat.

dozarea acestora conform reţetei de uzină se execută operaţia de amestecare.

Ordinea adăugării materialelor la cauciuc este următoarea: antioxidanţi, coloranţi, plastifianţi, ingredienţi, şi la sfîrşit sulful şi acceleratorii.

8) **Amestecarea** se execută pe valţuri sau în malaxoare capsulate.

Valţurile (fig. 237) sînt formate din doi cilindri de fontă aşezaţi orizontal şi care se învîrtesc în sens invers cu viteze diferite sau egale. Raportul de viteze, numit fricţiune, este de aproximativ 3/2, el putînd fi şi de 5/1 la valţurile care sfărîmă deşeurile de cauciuc şi 1/1 pentru cele care trag foi. Cilindrii sînt prevăzuţi cu un dispozitiv care asigură răcirea prin circulaţie internă de apă (pentru a nu fi atinsă temperatura de vulcanizare) sau încălzirea prin circulaţie de abur. Amestecarea pe valţuri constă în trecerea repetată a amestecului printre cilindri de lucru.

Se foloseşte amestecarea la valţ cînd producţia este mică şi montarea malaxoarelor capsulate nu este economică, precum şi în cazul amestecurilor cu materiale de umplutură fibroase.

La producţii mari, amestecarea se efectuează în malaxoare capsulate (fig. 238). Spre deosebire de valţuri, la care amestecarea se datoreşte frecării, în malaxorul capsulat amestecarea se realizează atît datorită frecării, cît şi datorită apăsării materialului. Malaxoarele sînt formate dintr-o cameră *1*, în care se rotesc două organe de lucru cu proeminenţe *2* pentru amestecare. Camera este răcită din exterior cu apă. Un berbec *3* închide pîlnia de alimentare şi presează cauciucul în cameră, iar la partea inferioară un piston *4* închide gura de descărcare. Praful produs la amestecarea materialelor este evacuat prin coşul *5*. Durata unei operaţii este de 3—4 min, după care materialul este trecut pe valţ pentru a fi tras în foi.

Utilizarea malaxoarelor prezintă avantaje, ca: timp redus de lucru, capacitate mare de producţie, pericol de accidente redus şi evitarea împrăştierii prafurilor.

Pentru confecţionarea diferitelor produse de cauciuc, amestecurile sînt mai întîi transformate (preformate) în diverse semifabricate, ca: foi, şnururi, tuburi şi profile.

b. Preformarea

Preformarea se realizează prin calandrare şi extrudere.

Din materialele preformate se pot confecţiona diferite obiecte, anvelope, camere de aer, încălţăminte etc. Articolele preformate capătă forma definitivă şi stabilă numai în urma vulcanizării.

c. Vulcanizarea

Vulcanizarea (la cald) se execută cu ajutorul aerului cald, a aburului sau prin formare în prese.

Vulcanizarea cu aer cald şi cu abur direct se realizează în autoclave orizontale, în cazul obiectelor care au forme stabilite dinainte. Obiectele,

Scanned with OKEN Scanner

pudrate prealabil cu talc, sînt introduse pe rafturi în autoclave, prevăzute cu serpentine laterale pentru încălzire și cu țevi pentru intrarea și ieșirea aerului și a aburului. În acest mod se vulcanizează încălțămintea, mănușile de protecție, furtunurile etc.

Mult utilizate sînt presele și presele-autoclave acționate hidraulic sau electric. Presele de vulcanizare servesc la vulcanizarea în matrițe a unor articole, ca: rondele, inele, manșoane, garnituri și la vulcanizarea în rame a plăcilor, covoarelor etc.

Presele-autoclave (fig. 239) servesc la vulcanizarea în matrițe a articolelor cu înălțime mare, cum sînt anvelopele auto. O astfel de presă este alcătuită dintr-un cilindru *1*, cu piston *2*, care este acționată de apă sub presiunea de lucru, coloana de susținere *3* și o autoclavă *4*. Materialul de vulcanizat se introduce în matriță, care se fixează de obicei pe placa inferioară *5*. Deasupra se găsește placa superioară *6* și capacul *7*.

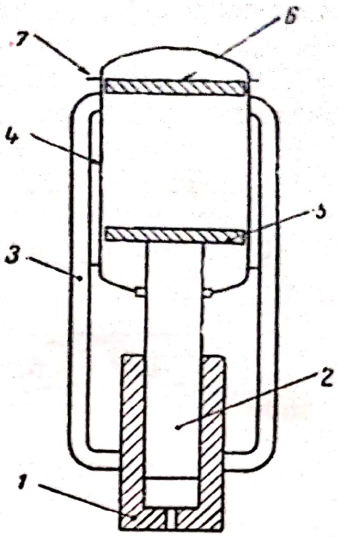


Fig. 239. Presă autoclavă de vulcanizare.

La anvelope auto se introduce în interiorul lor, care rămîne gol, o cameră groasă de cauciuc, ce se umple cu apă caldă la 18—22 at cu scopul de a presa anvelopa crudă în matriță, spre a lua profilul corespunzător al benzii de rulare. Pistonul hidraulic presează matrițele la o presiune de 20—25 atm. Durata vulcanizării este de 50—60 min, la temperatura de 170—180°C.

D. FIBRE CHIMICE

Fibrele chimice sînt asociații de macromolecule, obținute prin prelucrarea unor produse macromoleculare naturale, cînd se numesc *fibre artificiale*, sau obținute din produse macromoleculare de sinteză, cînd se numesc *fibre sintetice*.

Producerea fibrelor chimice este determinată de necesitatea de a înlocui fibrele naturale devenite insuficiente, însă fibrele chimice au și unele proprietăți superioare celor naturale, care le fac indispensabile pentru unele industrii.

Din 1884, cînd Chardonet a fabricat mătasea vegetală din nitroceluloză, producția de fibre chimice a crescut continuu și s-a lărgit mult gama lor.

Cele mai importante fibre artificiale care se obțin plecînd de la celuloză sînt cele de tip viscoză, cupro-amoniacale, acetat, nitrat și etil-celuloză, iar cele mai importante fibre sintetice sînt cele poliamidice, poliesterice și poliacrilonitrilice.

În țara noastră s-a dezvoltat mult producția de fibre artificiale prin construcția unei noi fabrici la Brăila și este în continuă dezvoltare fabri-

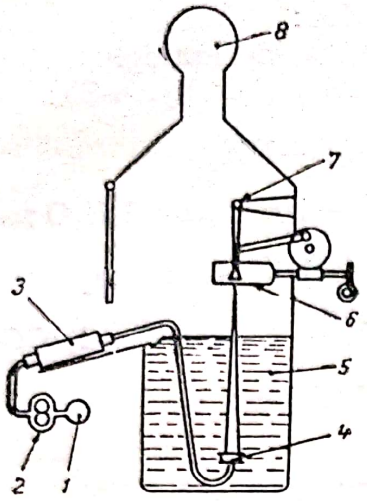


Fig. 240. Filarea viscozei din soluție.

carea de fibre sintetice, care a început în 1959 prin introducerea în fabricație a fibrelor de tip relon la Săvinești.

Principial, fabricarea fibrelor chimice constă în aducerea materiei prime macromoleculare în stare plastică, prin tratare cu solvenți sau încălzire și filare (prin trecerea prin duze). Firele rezultate capătă o consistență mai mare prin evaporarea solventului, prin coagulare sau prin răcire.

Pentru a putea fi filate, produsele macromoleculare trebuie să îndeplinească condițiile menționate la începutul acestui capitol (pag. 353).

1. FIBRE ARTIFICIALE

Prin *mătase artificială* se înțeleg fibrele formate din fibre paralele infinit de lungi, de obicei răsucite, iar prin *celofibră* mănunchiurile de fibre tăiate sau rupte la lungimi diferite (asemănătoare pufului de bumbac sau lînei), din care ulterior se obțin fire printr-un proces mecanic de filare (toarcere).

În țara noastră se obțin fibre artificiale de tip viscoză (pag. 364). Procesul tehnologic cuprinde următoarele faze: prepararea alcali-celulozei din celuloză, obținerea xantogenatului de celuloză prin tratarea alcali-celulozei cu sulfură de carbon și dizolvarea xantogenatului într-o soluție de hidroxid de sodiu (6—7)%. Soluția vîscoasă astfel obținută este luată (fig. 240) din conducta de alimentare *1* de o pompă de dozare cu roți dințate *2*, trecută printr-un filtru *3* și apoi prin ajutajul de filare (duza) *4*. Fibrele rezultate trec prin baia înconjurătoare de coagulare *5*, în care soluția de acid sulfuric descompune xantogenatul de celuloză, regenerînd celuloza. Fibrele de celuloză sînt strînse pe bobina *6* cu ajutorul unui mecanism (de bobinare) *7*. Deasupra băii se găsește un exhaustor *8*, necesar aspirării gazelor toxice.

2. FIBRE SINTETICE

a. Fibre poliamidice

Primele produse macromoleculare transformate direct din topitură în fire sau fibre au fost *poliamidele*.

Poliamidele sînt produse macromoleculare în care gruparea (—CO—NH—) alternează cu grupări ($—CH_2—$) în număr de cel puțin patru.

Poliamidele se fabrică prin următoarele procedee:

— policondensarea acizilor bibazici cu diamine, ca, de exemplu, acidul adipic şi hexametilendiamina, cînd rezultă produsul numit nylon-66:

$$n HOOC-(CH_2)_4-COOH + n H_2N-(CH_2)_6-NH_2 \rightarrow$$

$$H-[-NH-(CH_2)_6-NH-OC-(CH_2)_4-CO-]_n-OH + (2n-1)H_2O;$$

— policondensarea aminoacizilor, cum este acidul ε-aminocapronic:

$$n HOOC-(CH_2)_5-NH_2 \rightarrow HO-[-OC-(CH_2)_5-NH-]_n-H + (n-1)H_2O;$$

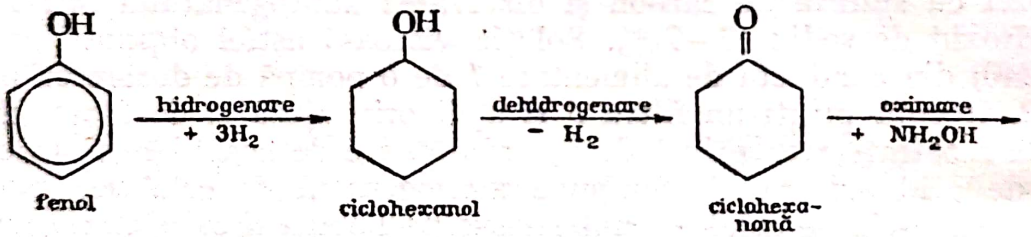
— polimerizarea lactamelor, cum este ε-caprolactama:

$$n \begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad \\ CH_2-CH_2-CO \end{matrix} \!\!\rangle NH \rightarrow [-OC-(CH_2)_5-NH-]_n.$$

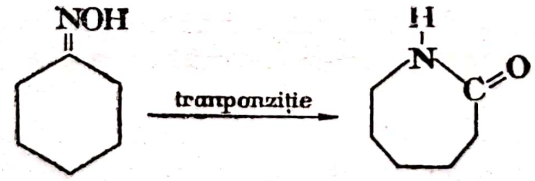
Produsul de polimerizare al ε-caprolactamei este indentic cu cel de policondensare al acidului ε-amino-capronic.

În ţara noastră se fabrică policaprolactamă prin polimerizarea ε-caprolactamei la Uzina de fire şi fibre sintetice — Săvineşti. Produsul este denumit comercial relon. În U.R.S.S. se numeşte capron, în R.D.G. perlon, în R.S.C. silon ş.a.m.d.

Procedeul aplicat la Săvineşti pleacă de la fenol, procesul tehnologic cuprinzînd patru faze de fabricaţie:



fenol — ciclohexanol — ciclohexanonă



ciclohexanon-oximă — caprolactamă

Hidrogenarea fenolului (fig. 241) are loc în faza gazoasă, la 130—150 °C pe catalizator de nichel depus pe alumină, în pat fix, la 18—20 at. La baza reactorului de hidrogenare *1*, construit ca un schimbător de căldură, hidrogenul obţinut prin electroliza apei, preîncălzit pe seama produselor de reacţie barbotează prin fenolul lichid şi împreună trec prin tuburile

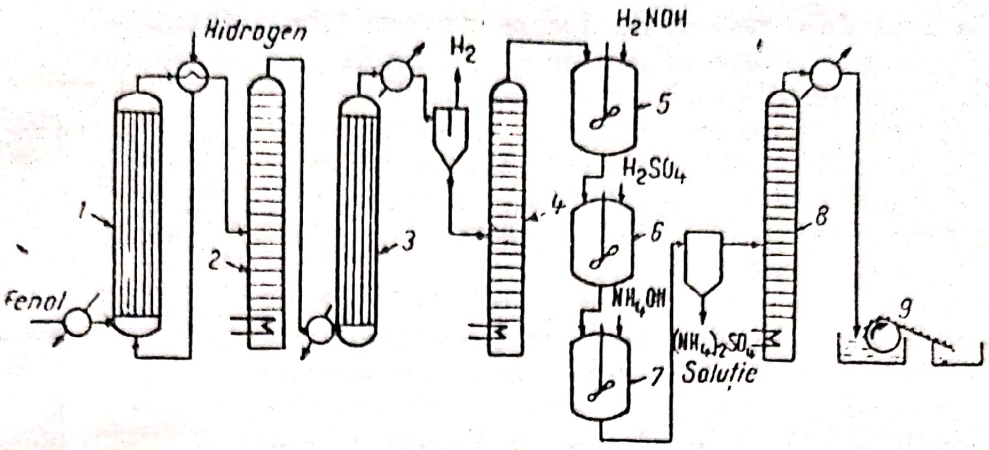


Fig. 241. Fabricarea caprolactamei plecînd de la fenol.

cu catalizator, în care are loc reacţia de hidrogenare exotermă. Căldura de reacţie se înlătură prin evaporarea apei ce circulă printre ţevile reactorului.

Din reactor, produsele de reacţie trec printr-un schimbător de căldură în care cedează căldură hidrogenului şi apoi într-un condensator. Hidrogenul nereacţionat se recirculă. Ciclohexanolul se rectifică în coloana *2*, şi cu o puritate de 99,9%, după o preîncălzire la 100—110 °C, intră în reactorul de dehidrogenare *3*. Reacţia de dehidrogenare are loc la 450—460 °C, temperatură realizată prin arderea metanului într-un focar situat la baza reactorului *3* pe catalizator de fier zincat. Produsele de reacţie răcite trec într-un separator, în care se separă hidrogenul care se trimite în reactorul *1*, iar produsele lichide sînt distilate în coloana *4*.

Ciclohexanona rectificată este trecută în reactorul de oximare *5*, în care este tratată cu o soluţie apoasă de sulfat de hidroxil-amină ($2NH_2OH \cdot H_2SO_4$). Ciclohexanonoxima este tratată cu acid sulfuric, oleum (20—36%) în vasul de reacţie *6*, unde la temperatura de 90—100 °C şi sub agitare are loc transpoziţia oximei în lactama acidului ε-amino-capronic (transpoziţie B e c k m a n n). Reacţia fiind puternic exotermă, vasul *6* este prevăzut cu manta de răcire. Produsele de reacţie se neutralizează cu amoniac în reactorul *7* şi se trec într-un separator, din care se separă soluţia apoasă de sulfat de amoniu, iar caprolactama se distilă sub vid în coloana *8*. Lactama distilată cristalizează pe tamburi rotativi *9*, obţinîndu-se sub formă de solzi, cu grosimea de 1,5—3 mm.

După acest procedeu se obţine caprolactamă din fenol, cu un randament de 60—65%.

Caprolactama este o substanţă solidă, cu temperatura de topire 69—71 °C şi cu punctul de fierbere 258 °C; este solubilă în apă, benzen, eter şi alţi solvenţi nepolari.

În figura 242 este reprezentată schema de principiu a unei instalaţii de polimerizare şi filare. Caprolactama topită în camera de topire *1* şi filtrată prin filtrul *2* intră continuu în coloana de polimerizare *3*. Polime-

rul este luat de o pompă de dozare cu roţi dinţate *4* şi presat printr-un cap de filare. Firele ieşite din capul de filare sînt răcite într-o coloană de răcire *5*, prin suflare cu gaz inert. Firele trec prin valţurile *6* şi se bobinează pe bobina *7*. Firele astfel obţinute sînt un semifabricat, ce este supus în continuare operaţiilor de etirare, răsucire, fixare, bobinare, sortare şi ambalare.

Fibrele de relon care imită puful de bumbac sau lîna se obţin prin încreţirea unui mănunchi de fire şi tăierea lor în dimensiuni variind între 3 şi 10 cm.

Din firele şi fibrele de relon se realizează tricotaje de tot felul, ţesături, funii, odgoane.

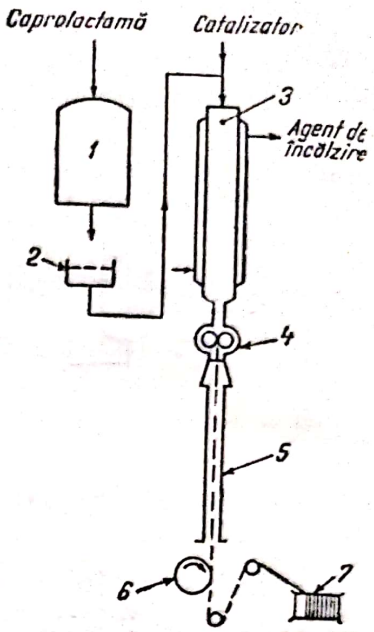


Fig. 242. Fabricarea fibrelor poliamidice.

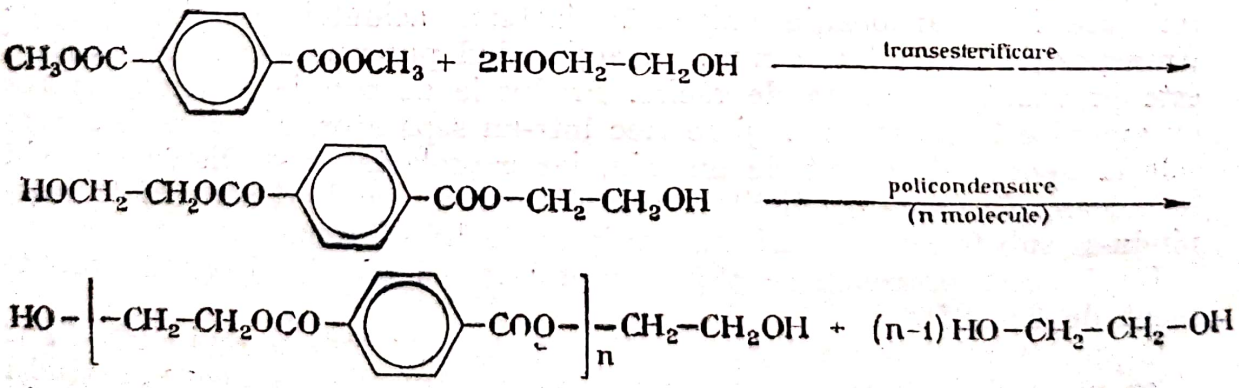
b. Fibre poliesterice

Poliesterii rezultă dintr-o reacţie de policondensare a polialcoolilor cu acizii policarboxilici sau cu anhidridele lor.

Poliesterii fabricaţi se pot clasifica în următoarele grupe: saturaţi, nesaturaţi şi răşini alchidice.

1) **Poliesteri saturaţi** se obţin din alcoolii dihidroxilici şi acizi bibazici saturaţi. Cel mai important din punct de vedere practic este polietilenglicol-tereftalatul, obţinut din etilen-glicol şi dimetil-tereftalat. Polimerul avînd o structură liniară se foloseşte la fabricarea fibrelor poliesterice, numite teron la noi în ţară şi terilenă în Anglia, lavsan în U.R.S.S., lanon în R.D.G. etc.

Poliesterificarea se realizează în două faze distincte. În prima fază se produce o reesterificare, folosind fie raporturi echimoleculare de glicol



şi ester metilic, fie un exces de etilen-glicol (procedeu aplicat în ţara noastră într-o instalaţie pilot). În faza a doua, diglicol-esterul acidului tereftalic, format în prima fază, continuă reesterificarea conducînd la un produs macromolecular.

Prima fază a reacţiei se realizează la temperatura de 190—200°C şi în prezenţă de săruri de zinc sau magneziu, catalizatori. Alcoolul metilic rezultat este îndepărtat prin distilare, iar diglicoltereftalatul este trimis în vasele de policondensare.

Policondensarea fiind o reacţie de echilibru, pentru deplasarea echilibrului spre formarea poliesterului, se scoate etilenglicolul din mediul de reacţie prin ridicarea temperaturii la 270—280°C şi menţinerea unui vid înaintat.

Poliesterul obţinut se poate fila direct, în continuarea reacţiei de policondensare (din topitură), sau este turnat sub formă de bandă, care după răcire se transformă în granule şi este păstrat pentru o filare ulterioară.

Pentru a obţine produse colorate în vasele de policondensare se adaugă 0,1—0,6% pigmenţi sau coloranţi.

După etirare, firele poliesterice au o rezistenţă mecanică bună şi o elasticitate ridicată. Ele se pot folosi ca atare sau în amestec cu lîna sau celofibra pentru ţesături.

2) **Poliesteri nesaturaţi** se obţin prin policondensarea acizilor dicarboxilici nesaturaţi (maleic, fumaric etc.) cu alcooli dicarboxiliei (etilenglicol, propilen-glicol). Policondensatele astfel obţinute au structură liniară şi conţin duble legături. Prin reacţia de adiţie la dublele legături poliesterii nesaturaţi trec în produse cu structură tridimensională, termorigide. Din această cauză poliesterii nesaturaţi se folosesc ca mase plastice termorigide.

3) **Răşini alchidice** se obţin prin policondensarea unor acizi dibazici, ca acidul oxalic şi acidul adipic, sau a anhidridei ftalice cu polialcooli, ca glicerina şi pentaeritrita. Răşinile alchidice se folosesc la obţinerea de stratificate şi la fabricarea lacurilor.

c. Fibre poliacrilonitrilice

Fabricarea *poliacrilonitrilului* a luat în ultima vreme o mare dezvoltare, datorită posibilităţii de a se transforma prin filare în fibre care înlocuiesc cu succes lîna.

Monomerul, acrilonitrilul, se obţine în ţara noastră la Săvineşti, prin adiţia acidului cianhidric la acetilenă.

$$CH \equiv CH + HCN \rightarrow CH_2 = CH - CN\,; \qquad \Delta H = -41{,}15 \text{ kcal/mol}$$

Reacţia este condusă industrial la 80—90°C în prezenţa unei soluţii catalitice, care are drept componentă activă clorura cuproasă acidulată cu acid clorhidric. Reactanţii sînt barbotaţi prin soluţia de catalizator.

Ca produse secundare se obţin: monovinil-acetilenă, divinil-acetilenă, ciano-butadienă, acetaldehidă şi altele, care îngreuiază purificarea acrilonitrilului prin distilare.

Pentru a se realiza o conversie aproape totală a acidului cianhidric şi a se realiza o desorbţie cît mai completă a acrilonitrilului din soluţie se lucrează cu un exces mare de acetilenă (un raport molar de 10 : 1), iar acetilena nereacţionată se recirculă.

Scanned with OKEN Scanner

În ultimii ani a fost pus la punct un procedeu de fabricare a acrilonitrilului într-o singură treaptă din propenă şi amoniac, în prezenţă de oxigen la 500 °C.

$$CH_3-CH=CH_2+NH_3 \xrightarrow{O_2} CH_2=CH-CN+3H_2O.$$

Acrilonitrilul este un lichid incolor, cu miros specific, cu temperatura de fierbere 77,6 °C.

Polimerizarea acrilonitrilului se efectuează în suspensie apoasă.

$$nCH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \rightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}-\right]_n$$

Ca iniţiator se foloseşte persulfatul de amoniu sau de potasiu ($K_2S_2O_8$), iar ca activator al sistemului de iniţiere redox bisulfit de potasiu ($KHSO_3$), metabisulfit ($K_2S_2O_5$), tiosulfat ($Na_2S_2O_3$) sau rongalită. Efectul activatorilor se poate mări prin adăugare de promotori, care sînt ioni Fe^{++} sau Cu^{++}. Raportul dintre monomer şi apă este de 1:10. În aceste condiţii se obţin produse cu mase moleculare, cuprinse între 35 000 şi 50 000.

Poliacrilonitrilul se utilizează sub formă de fibre, care înlocuiesc mai ales lîna şi care se numesc în ţara noastră melana, iar în alte ţări, nitron, prelană, orlon, acrilon, dralon etc.

Foarte frecvent se folosesc pentru prelucrarea de fibre sintetice copolimeri ai acrilonitrilului cu acrilat de metil, acetat de vinil, clorură de vinil sau vinil-piridină. Fibrele melana sînt obţinute de fapt dintr-un copolimer al nitrilului acrilic cu acrilat de metil.

Schema de fabricaţie a fibrelor de tip melana este reprezentată în figura 243. Acrilonitrilul şi acrilatul de metil, dozate în vasele de măsură *1* şi *2*, trec în autoclava de polimerizare *3*, în care s-a introdus în prealabil apă, iniţiator şi celelalte adaosuri. Polimerul este trecut în vasul de dizolvare *5*, în care se adaugă solvent (carbonat de etenă) din rezervorul *4*. Soluţia de polimer se transvazează în vasul tampon *6*, din care se alimentează continuu filierele *7*. Firele sînt conduse apoi prin instalaţia de etirare *8*, de spălare *9*, de uscare *10*, de încreţire *11* şi de tăiere *12*, după care sînt ambalate în instalaţia *13*.

În afara obţinerii firelor, acrilonitrilul se utilizează la fabricarea cauciucului butadien-acrilonitrilic, prin copolimerizare cu butadiena.

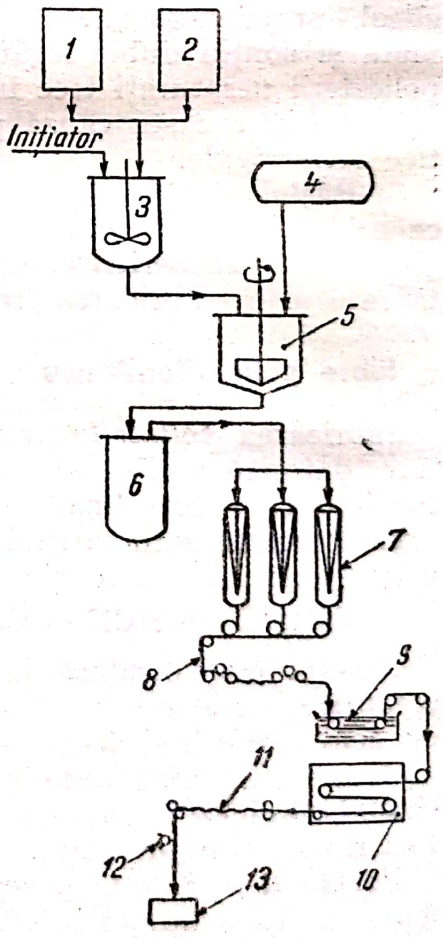
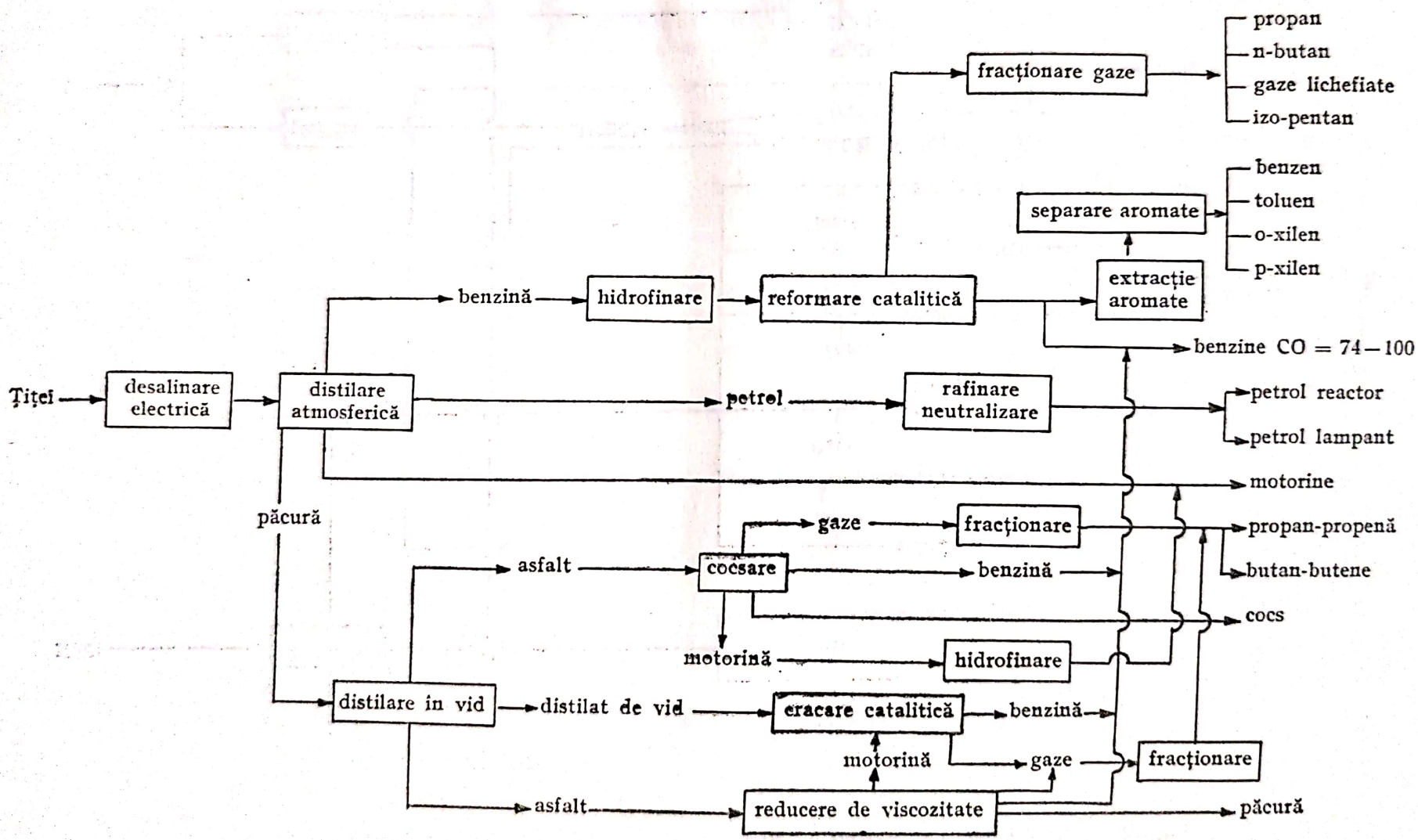


Fig. 243. Fabricarea fibrelor poliacrilonitrilice (melana).

ANEXE

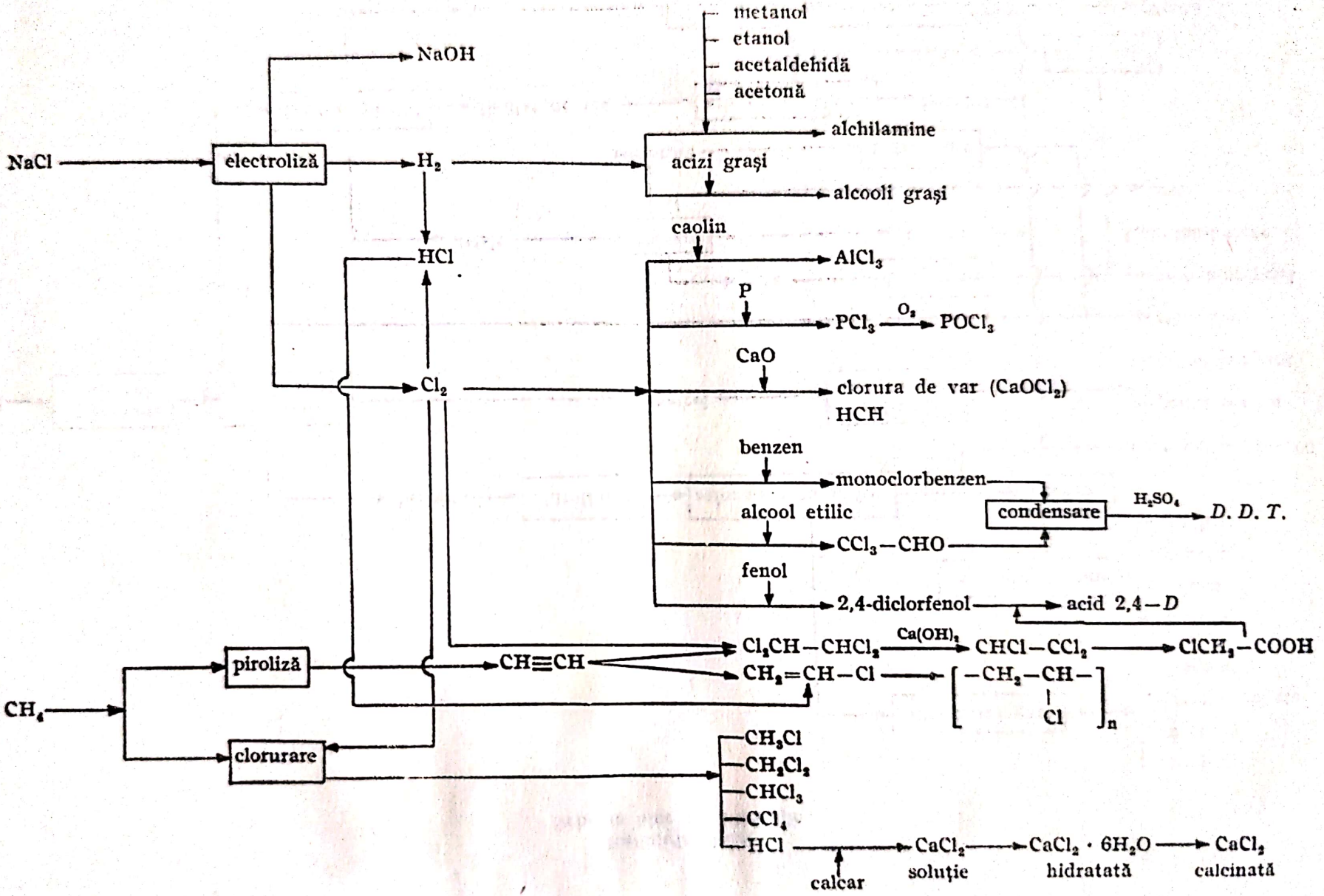
Scanned with OKEN Scanner

Rafinăria Brazi
Schema bloc de fabricație



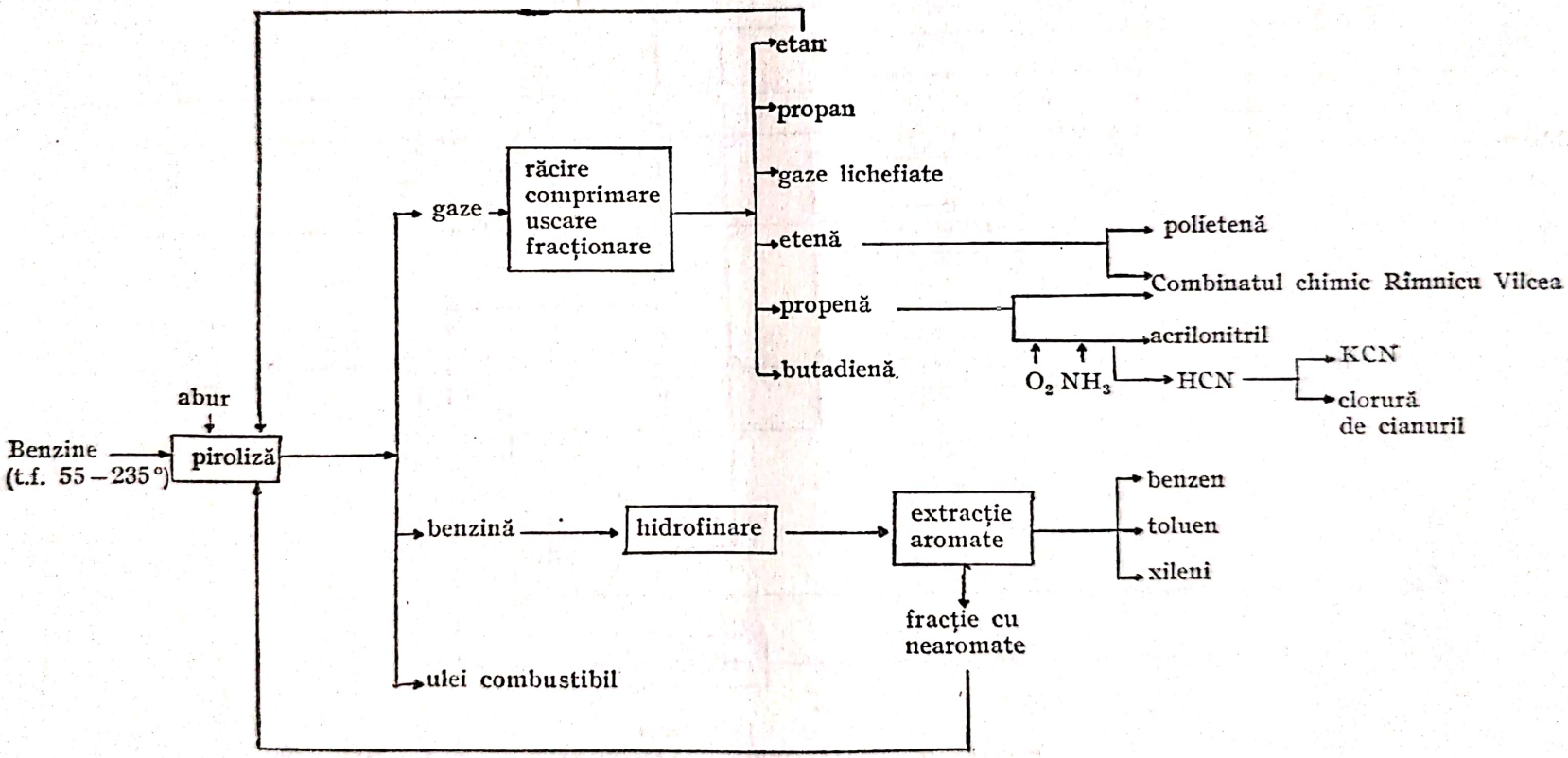
Scanned with OKEN Scanner

Uzina chimică din grupul industrial de petrochimie — Borzești Schema bloc de fabricație

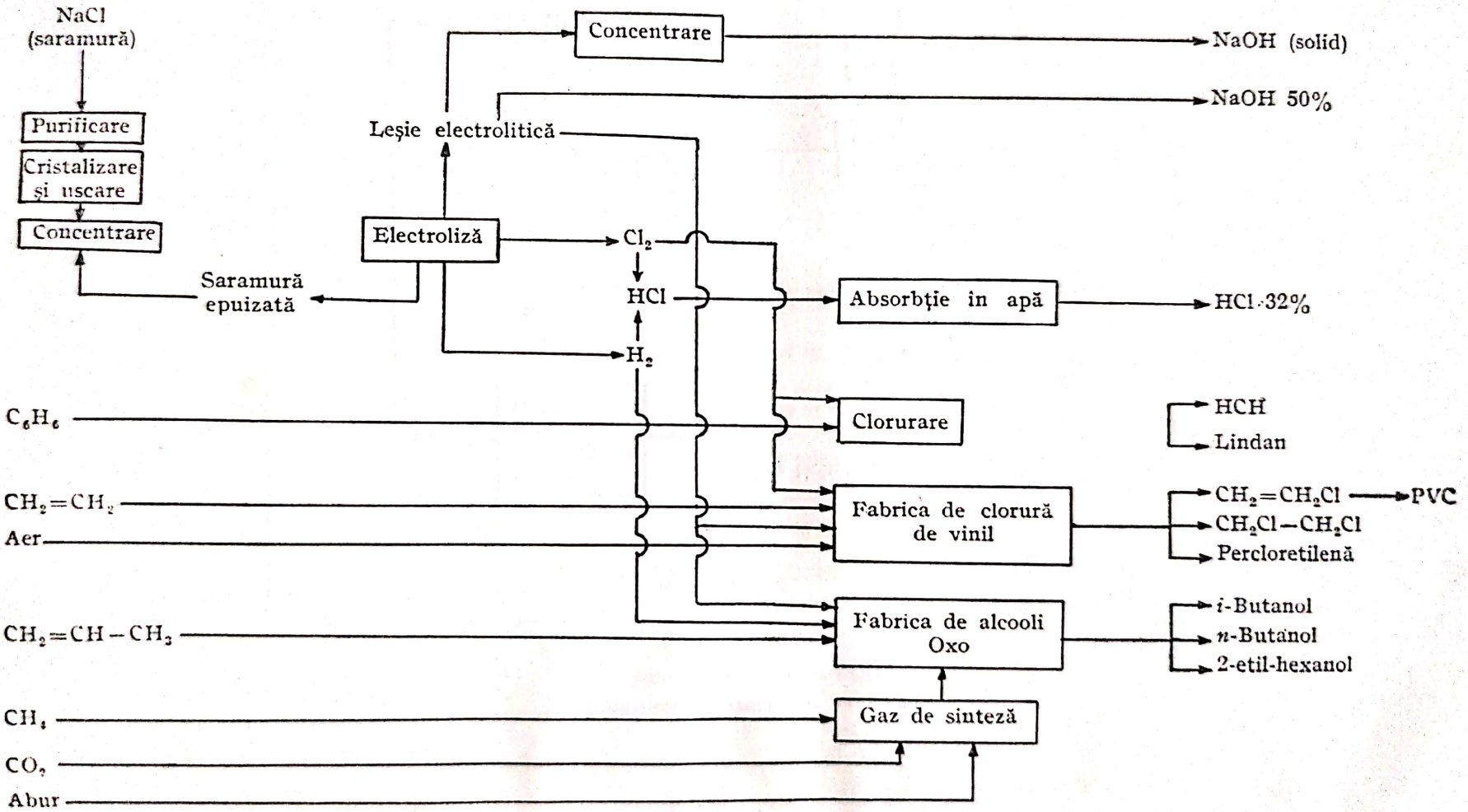


Anexa 3

Combinatul petrochimic — Piteşti
Schema bloc de fabricaţie



COMBINATUL CHIMIC RÎMNICU VÎLCEA
Schema bloc de fabricație



BIBLIOGRAFIE

1. Arditti, G. *Technologie chimique industrielle.* Paris, Editors Eyrolles, 1965.
2. Blum, I.; Barca, Fr. *Chimia și prepararea combustibililor solizi.* București, Editura didactică și pedagogică, 1968.
3. Blum, I.; Ștefănescu, I. *Tehnologia combustibililor solizi. Cocsificarea cărbunilor.* București, Editura didactică și pedagogică, 1970.
4. Bratu, E m. *A. Operații și utilaje în industria chimică.* București, Editura tehnică, 1969 (Vol. I) și 1970 (Vol. II).
5. Creangă, C. *Curs de chimia țițeiului.* București, Editura didactică și pedagogică, 1962.
6. Creangă, O.; Cismăriță, A. *Tehnica securității muncii în industria chimică.* București, Editura tehnică, 1965.
7. Curievici, I. *Automatizări în industria chimică.* București, Editura didactică și pedagogică, 1966.
8. Coulson, J. M.; Richardson, J. F. *Chemical Engineering.* London, Pergamon Press, 1966 (Vol. I) — 1968 (Vol. II).
9. Cușută, St,; Atanasiu, N; Neacșu, C; Stănescu, C. *Tehnologia materialelor și mașini-unelte.* București, Editura didactică și pedagogică, 1965.
10. Dobrovici, D.; Prisecaru, I., Banciu, M. *Metalurgia fontei.* București, Editura tehnică, 1966.
11. Drimuș, I.: Spiliadis, A.: Stoica, R. *Procese fundamentale în industria organică de sinteză.* București, Editura tehnică, 1962.
12. Drimuș, I.; Spiliadis, A.; Mateescu, M. *Procese fundamentale în industria organică de sinteză.* București, Editura tehnică, 1964.
13. Dumitrescu, S t. *Automatizarea instalațiilor petroliere din rafinării.* București, Editura didactică și pedagogică, 1967.
14. Dubois, P. *Plastiques modernes.* Tom I — *plastophysicochimie.* Paris, Masson — Éditeurs, 1968.
15. Facsko, G h. *Tehnologie electrochimică.* București, Editura tehnică, 1969.
16. Grigore, J. *Extracția țițeiului și gazelor.* București, Editura tehnică, 1961.
17. Grigorescu, D.; Jung, M. *Deshidratarea gazelor naturale.* București, Editura tehnică, 1971.
18. Henglein, F. A. *Chemical Technology.* London, Edinburg, New York Pergamon Press, 1969.
19. Joffe, I.; Prismen, L. M. *Cataliza eterogenă în industria chimică,* București, Editura tehnică, 1967 (traducere din limba rusă).
20. John, H.; Wittling, S. *Einführung in die Produktionstechnik,* 3. *Technologie der chemischen Industrie.* Berlin, Verlag Technik, 1962.
21. Kobe K. A., Mc Ketta, J. J. *Progrese în prelucrarea țițeiului.* București, Editura tehnică, 1968 (traducere din limba engleză).
22. Lupu, A.; Bosică, S. *Fibre sintetice. Chimie și tehnologie.* București, Editura tehnică, 1966.

Scanned with OKEN Scanner

23. Moldovan, I.; Popovici, N. *Tehnologia îngrăşămintelor minerale*. Vol. I, Bucureşti, Editura tehnică, 1962.
24. Moldovan, I.; Chivu, Gh. *Tehnologia îngrăşămintelor minerale*. Vol. II, Bucureşti, Editura tehnică, 1964.
25. Muhlenov, I. P.; Kuznețov, D. A.; Averbuh, A. I. a; Tumarkina, E. C.; Furmer, I. E. *Obşciaia himiceskaia tehnologhia*. Moskva, Izdatelstvo vîsşaia şkola, 1970.
26. Nicolescu, I. V.; Ababi, V.; Kulcsár, Gh. *Tehnologie chimică generală*, Vol. I. Bucureşti, Editura tehnică, 1960.
27. Oprea, F. *Teoria proceselor metalurgice. Metale neferoase*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1966.
28. Pintilie, S.; Pascu, V. *Prelucrarea cauciucului*. Bucureşti, Editura tehnică, 1966.
29. Polihroniade, Al. *Absorbţia, adsorbţia*. Bucureşti, Editura tehnică, 1967.
30. Raşeev, S. D. (subredacţia). *Hidrofinare, hidrocracare*. Bucureşti, Editura tehnică, 1967.
31. Raşeev, S. D.; Ionescu, C. D. *Reformarea catalitică*, Bucureşti, Editura tehnică, 1962.
32. Robu, V. I. *Procese şi aparate de separare în industria petrolului şi petrochimie*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1968.
33. Simionescu, C.; Uglea, C. V. *Fracţionarea compuşilor macromoleculari*. Bucureşti, Editura academiei R.S.R. 1969.
34. Štěrbáček, Z.; Tausk, P. *Amestecarea în industria chimică*. Bucureşti, Editura tehnică, 1969 (traducere din limba cehă).
35. Tripşa, I.; Kraft, N. *Elaborarea oţelului în convertizoare cu oxigen*. Bucureşti, Editura tehnică, 1970.
36. Toma, E.; Matasă; C. *Tehnologia modernă a azotului legat*. Bucureşti, Editura tehnică, 1965.
37. Toma, I.; Constantinescu, A.; Iovi, A. *Tehnologia acidului azotic*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1965.
38. Ţunescu, R. C. *Tehnologia distilării ţiţeiului*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1971.
39. Velea, I.; Mihail, R. *Tehnologia sintezei monomerilor*. Bucureşti, Editura tehnică, 1961.
40. Vântu, V. *Tehnologie petrochimică*. Bucureşti, Editura didactică şi pedagogică, 1964
41. * * * *Metalurgia aluminiului*. Colectiv Pechiney. Bucureşti, Editura tehnică, 1966 (traducere din limba franceză).

Coli de tipar: 25,50

Întreprinderea Poligrafică Cluj
Str. Brassai 5—7
Republica Socialistă România
Comanda nr. 134/972—5125

Scanned with OKEN Scanner